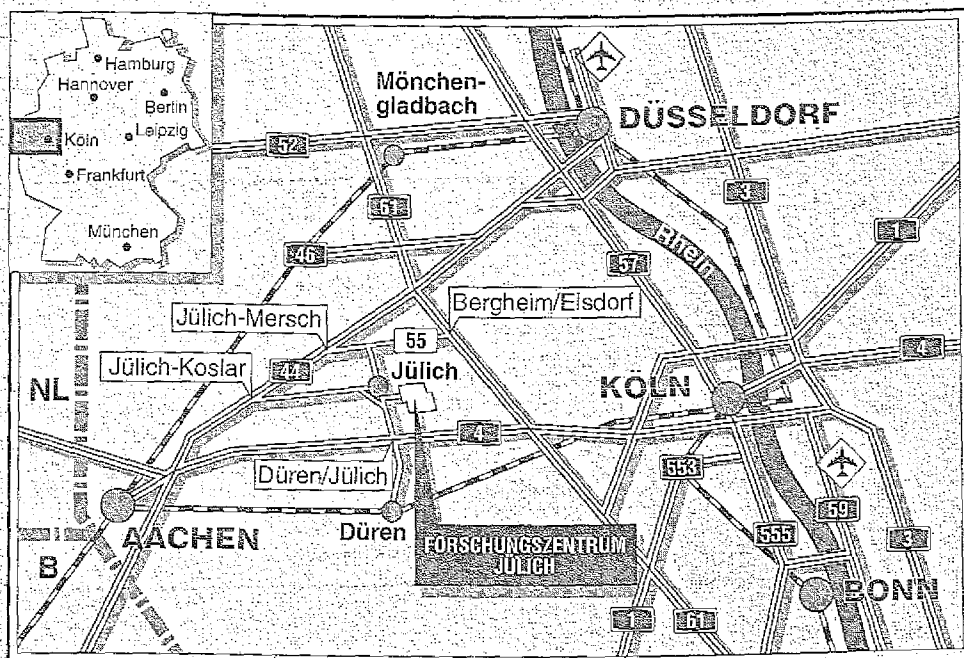


Institut für Energieverfahrenstechnik

**Untersuchung der Deaktivierung von
Katalysatoren für die Methanolsynthese
aus Kohlendioxid und Wasserstoff**

Peter Petersen



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3057

ISSN 0944-2952

Institut für Energieverfahrenstechnik Jül-3057

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833556-70 kfa d

Untersuchung der Deaktivierung von Katalysatoren für die Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff

Peter Petersen

now published in the American
Journal of Mathematics

Abstract

In this work the reasons for the deactivation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst used in methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen were investigated. Experiments in a differential recycle reactor showed that the water partial pressure dominates the ageing process. There is a reversible and an irreversible effect of water on the catalyst. With different analytical methods (measurement of copper and total surface area, XRD, XPS, *in situ* surface enhanced raman spectroscopy) the microscopic reasons of the deactivation were investigated. In the first 300-400 hrs time-on-stream the catalyst lost a substantial amount of its copper surface area. According to the prevalent opinion in the literature, the active centers of methanol synthesis are located on the copper surface. After approximately 400 hrs time-on-stream the reaction rate and the copper surface area remained nearly constant. During the phase of rapid deactivation, i.e. at 50, 100 and 250 hrs time-on-stream, a new copper phase and a new zinc phase emerged simultaneously on the catalyst surface. At 400 hrs time-on-stream they had disappeared again. The amount of these new phases was always strictly correlated with the partial pressure of water. Probably these two new phases consist of a Cu⁺-monolayer on ZnO. A mechanism for the water-enhanced sintering of the copper phase of the catalyst is suggested. This mechanism is based on the mobilization of Cu⁺-ions by adsorbed water clusters.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Ursachen der Deaktivierung eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators bei der Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff untersucht. Versuche in einem Differentialkreislaufreaktor ergaben, daß der Wasserpartialdruck der die Alterung dominierende Parameter ist und daß der Einfluß des Wasserdampfs auf die Aktivität des Katalysators aus einem reversiblen und einem irreversiblen Teil besteht. Mittels verschiedener Analysemethoden (Messung der Cu- und Gesamtoberfläche des Katalysators, XRD, XPS, Oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie *in situ*) wurden die mikroskopischen Ursachen der Katalysatordeaktivierung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Alterung des Katalysators in den ersten 300-400 h Versuchsdauer mit einer bedeutenden Verminderung der Cu-Oberfläche, auf der sich gemäß vorherrschender Meinung in der Literatur die aktiven Zentren der Reaktion befinden, einherging. Ab ungefähr 400 h blieb sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Cu-Oberfläche näherungsweise konstant. In der Phase der schnellen Alterung, also bei Standzeiten von 50, 100 und 250 h, traten auf der Katalysatoroberfläche gleichzeitig eine neuartige Cu- und eine neuartige Zn-Phase auf, deren jeweilige Menge sehr stark vom Wasserpartialdruck abhing. Bei 400 h Standzeit waren die neuen Phasen wieder verschwunden. Vermutlich handelte es sich hierbei um eine Cu⁺-Monolage auf ZnO. Es wird ein Mechanismus zur wasserverstärkten Sinterung der Cu-Phase des Katalysators vorgeschlagen, der auf der Mobilisierung von Cu⁺-Ionen durch adsorbierte Wassercluster beruht.

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einführung und Problemstellung</u>	<u>Seite</u>
1.1 Bedeutung von Methanol auf dem Weltmarkt	01
1.2 Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff	03
1.3 Konventionelle industrielle Methanolsynthese	04
1.3.1 Verfahren	04
1.3.2 Chemisches Gleichgewicht	04
1.3.3 Industrielle Methanolsynthese-Katalysatoren	06
1.3.4 Verhalten des industriellen Katalysators bei der Methanol- synthese mit reinem Kohlendioxid	07
1.4 Problemstellung	07
 <u>2. Literaturübersicht</u>	
2.1 Allgemeine Übersicht über die Deaktivierung von Katalysatoren	08
2.2 Deaktivierung von Methanolsynthese-Katalysatoren	
2.2.1 Mögliche Ursachen für eine auftretende Deaktivierung	16
2.2.2 Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche <i>in situ</i>	17
2.3 Schlußfolgerungen für die Aufgabenstellung	23
 <u>3. Experimentelle Untersuchungen</u>	
3.1 Mathematische Beschreibung von Deaktivierungsvorgängen	25
3.2 Messung des Alterungsverhaltens des Katalysators	28
3.2.1 Versuchsaufbau	28
3.2.2 Reaktor	30
3.2.3 Versuchsplanung	33
3.2.4 Messungen in Phase I	34
3.2.4.1 Referenzpunkt für Alterungsvergleich	36
3.2.4.2 Partialdruckvariation	37
3.2.4.3 Temperaturvariation	39
3.2.4.4 Variation des Kupfergehalts	40
3.2.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse in Phase I	42
3.2.5 Messungen in Phase II	43
3.3 Physikalische Oberflächenanalysen am Katalysator	47
3.3.1 Messung der spezifischen Kupfer- und Matrixoberfläche	47
3.3.2 Bestimmung der Kupfer-Kristallform	51

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses)

3.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	53
3.4.1	Vergleich von unbehandeltem und reduziertem Katalysator	54
3.4.2	Gealterter Katalysator	56
3.4.3	Bedeutung der gemessenen neuen Kupfer- und Zink- zustände des gealterten Katalysators	66
3.4.4	Zusammenfassung	69
3.5	Ramanspektroskopie	71
3.5.1	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS)	72
3.5.2	Ramanstreuung am Katalysator Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ <i>in situ</i>	73
3.5.3	Identifizierung von Oberflächenspezies	75
3.5.4	Auswirkung der Alterung auf das Ramanspektrum	80
3.5.5	Zusammenfassung	94

4.	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse und Vorschlag für einen Sintermechanismus</u>	97
----	---	----

5.	<u>Ausblick</u>	101
----	-----------------	-----

6. Anhang

6.1	Fehlerabschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen	103
6.2	Tabelle der durchgeführten Versuche im Kreislaufreaktor	105
6.3	Verwendete Stoffqualitäten	106
6.4	Standard-Reduktionsprogramm für den verwendeten Katalysator	107
6.5	Liste der verwendeten Literatur	108

1. Einführung und Problemstellung

1.1 Bedeutung von Methanol auf dem Weltmarkt

1991 wurden nach Crocco (1) weltweit 18.3 Millionen Tonnen Methanol produziert, hauptsächlich in der chemischen Industrie, für die Methanol nach Ethen, Propen und Benzol der viertwichtigste Rohstoff ist. Es findet dort vorwiegend Verwendung in der Kunststoffproduktion, ca. 20% wird zur Zeit für die Produktion von Methyltertiärbutylether (MTBE) verwendet. Mit sauerstoffhaltigen Benzinzusatzstoffen wie MTBE kann man den CO-Gehalt der PKW-Abgase reduzieren und die Luftchemie der bodennahen Troposphäre in Ballungsgebieten bezüglich der Bildung des Sekundärschadstoffs Ozon positiv beeinflussen. Der Bedarf an Methanol ist in den achtziger Jahren ständig gestiegen, wofür u.a. die starke Zunahme des MTBE-Verbrauchs verantwortlich ist (siehe Bild 1). Methyltertiärbutylether wird nach Crocco (2) in den nächsten Jahren vermutlich weiterhin das petrochemische Produkt mit der größten Zuwachsrate bleiben. Das Wachstums-potential von Methanol wird aber in Zukunft entscheidend davon abhängen, ob sich die viel diskutierte und in Pilotprojekten in den USA realisierte Verwendung dieses Alkohols in reiner Form als Automobilkraftstoff durchsetzen wird.

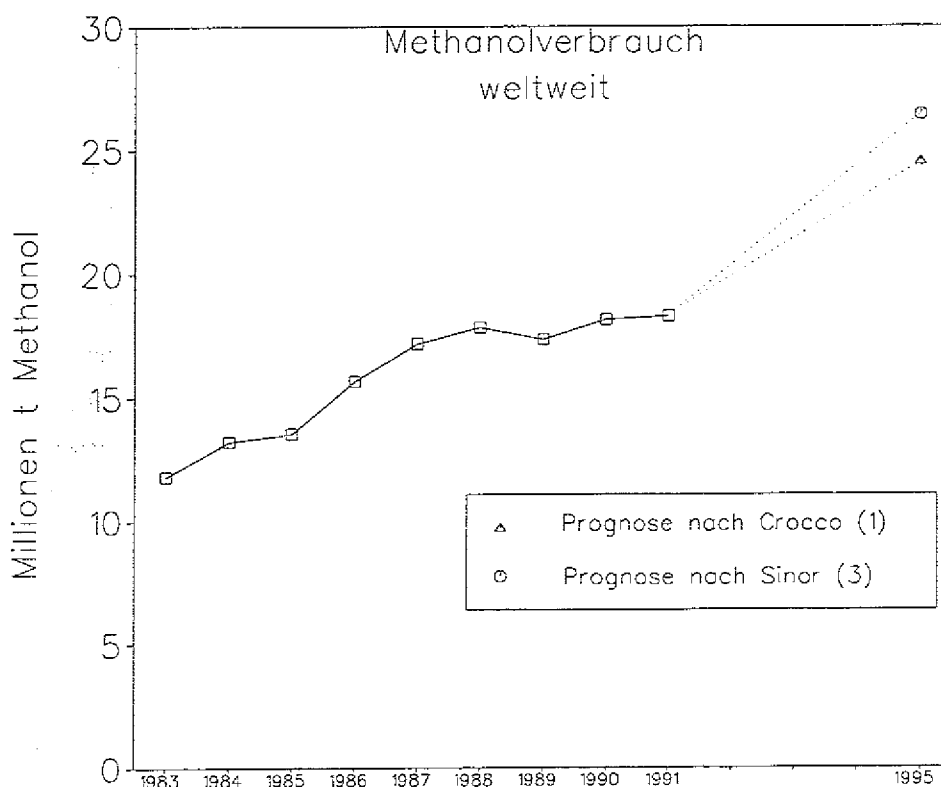


Bild 1: Weltweiter Methanolverbrauch 1983-1991 (1,3)

Methanol als Kraftstoff für den Straßenverkehr

Der hochverdichtende Methanolmotor mit Direkteinspritzung wird als Antrieb in Kraftfahrzeugen auf Grund seiner großen Vorteile bezüglich der Schadstoffkonzentration in der bodennahen Troposphäre (rußfreie Verbrennung, Reduktion der CO- und Ozongehalte) intensiv von der EPA (Environmental Protection Agency) in den USA und der Kommission der EG gefördert. Er ist bei Automobilkonzernen in der Entwicklung und befindet sich nahe der Produktionsreife. Die Mineralölindustrie der USA versucht mit der umweltschonenden Benzinsorte *Reformulated Gasoline* mit reduzierten aromatischen Anteilen, die marktbeherrschende Stellung ihres Hauptproduktes zu erhalten. Noch ist offen, ob sich der hochverdichtende Methanolmotor weiträumig durchsetzen kann. Auch zum Batterie- und Brennstoffzellenauto gibt es umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen, die in den USA und in der EG von öffentlicher Seite unterstützt werden. Eine intensiv bearbeitete Option ist die Entwicklung einer Brennstoffzelle mit Methanol als Betriebsstoff (4). Noch ist der elektrische Antrieb von Kraftfahrzeugen auf Grund seines hohen Preises und seines erheblich niedrigeren Leistungsgewichts nicht in der Lage, den Verbrennungsmotor, ob mit Benzin oder Methanol betrieben, zu ersetzen.

Es ist klar, daß es zu einem außerordentlichen Anstieg des Methanolverbrauchs auf der Welt kommt, wenn Methanol als Kraftstoff auch nur in Teilbereichen des Verkehrs Benzin und Diesel ersetzen könnte. Weltweit werden zur Zeit jährlich etwa 1150 Mio. t Benzin und Diesel verbraucht, im Vergleich dazu entspricht die Menge des weltweit produzierten Methanols einer energetisch äquivalenten Benzinmenge von ca. 10 Mio t. Dies zeigt die enormen Wachstumschancen von Methanol auf dem Weltmarkt. Im Fall der Herstellung dieses Methanols aus industriell emittiertem Kohlendioxid und Wasserstoff aus CO₂-freier Produktion könnten die anthropogenen Kohlendioxid-Emissionen in die Atmosphäre meßbar reduziert werden. Kohlendioxid aus industriellen Quellen wird auch in der *näheren* Zukunft in großen Mengen zur Verfügung stehen, denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß sich der Verbrauch von Kohle, Erdgas und Erdöl in der Energiewirtschaft entscheidend verringert. Das in Großfeuerungsanlagen, wie z.B. Kraftwerken und Industriefeuerungen, anfallende Kohlendioxid kann abgetrennt und als kohlenstoffhaltiger Rohstoff in chemischen Synthesen, *anstelle von Erdgas, Erdöl oder Kohle* verwendet werden.

Die in diesem Zusammenhang diskutierte Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff wird im nächsten Kapitel erläutert.

1.2 Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff

Aus zwei Gründen wird in letzter Zeit der Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff eine verstärkte Aufmerksamkeit in Forschung und Entwicklung zuteil: Methanol wird als *Speichermedium* für solar erzeugten Wasserstoff (das heißt als chemischer Energiespeicher für Solarenergie) und als *Wertprodukt* bei der Wiederverwendung von Kohlendioxid aus Industrie- und Kraftwerksabgasen diskutiert; beides bedeutet, daß aus Wasserstoff und Kohlendioxid Methanol hergestellt wird. Die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser scheint die gegenwärtig meistdiskutierte Variante für die Speicherung von Solarenergie zu sein. Da der Transport von Wasserstoff in großen Mengen erheblich teurer ist als derjenige von Flüssigkeiten wie Methanol oder leicht verflüssigbaren Gasen wie Kohlendioxid, wurde in einem auf dem Wasserstoff-Weltkongreß 1992 in Paris vorgestellten Projekt des Paul-Scherrer-Instituts eine Umwandlung von solar erzeugtem Wasserstoff (aus der Wasserelektrolyse) vor Ort in Methanol vorgeschlagen. Als Kohlenstoffträger kommt Kohlendioxid aus Industrieabgasen oder aus der Umgebungsluft in Frage, wobei auch die Energie zur Gewinnung von atmosphärischem Kohlendioxid solar erzeugt werden soll (5). In einem anderen Projekt des Osaka Science and Technology Centre wurde die Speicherung von in der Great Sandy Desert in NW-Australien solar erzeugtem Wasserstoff in Form von Methanol mittels aus Japan importiertem Kohlendioxid aus industriellen Verbrennungsprozessen untersucht (6). Siemens hält ein Patent (7) für ein kohlebefeuetes Gas- und Dampfturbinenkraftwerk, bei dem das bei der Kohlevergasung und der nachgeschalteten Kohlenmonoxidkonvertierung entstehende Kohlendioxid vor dem Eintritt in die Gasturbine aus dem Brenngas ausgekoppelt und für die Methanolsynthese mit Wasserstoff eingesetzt wird. Somit enthält das Kraftwerksabgas kein Kohlendioxid mehr. Zur Wasserstoffherstellung wird eine Wasserelektrolyse, gespeist aus nichtfossilen Energiequellen, eingesetzt. Auch von der Anlagenbau-Industrie wird die Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff vorgeschlagen (8).

Will man die Kohlendioxid-Emissionen mit einer Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid reduzieren, muß

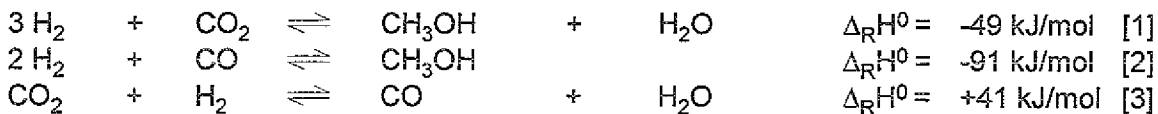
- der Wasserstoff aus nichtfossiler, d.h. CO₂-freier Produktion stammen,
- die nichtfossile Energie an einem Ort anfallen, wo ihre direkte Verwertung durch Einspeisung ins Stromnetz nicht möglich ist und deshalb eine chemische Speicherung dieser Energie notwendig wird und
- Kohlendioxid aus industriellen Abgasen und Wasser zur Verfügung stehen.

1.3 Konventionelle industrielle Methanolsynthese

In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die technisch seit 70 Jahren betriebene Methanolsynthese gegeben werden. Die besonderen Probleme der Methanolsynthese aus Kohlendioxid werden erläutert.

1.3.1 Verfahren

Methanol wird zur Zeit hauptsächlich aus Erdgas hergestellt, in geringen Mengen auch aus Stein- oder Braunkohle und Rückstandsölen aus der Erdöldestillation. Auch aus Holz oder anderer Biomasse beziehungsweise organischem Abfall kann Methanol hergestellt werden. Zunächst wird das Erdgas entschwefelt und mit Wasserdampf zu Synthesegas ($\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$) reformiert – eine heterogen katalysierte, endotherme Reaktion bei hoher Temperatur (bis 1200 K) und niedrigen Drücken. Die eigentliche Methanolsynthese schließt sich an. Sie ist exotherm und läuft bei Temperaturen von 490–560 K und Drücken von 45–100 bar ab. Sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid reagieren mit Wasserstoff zu Methanol, außerdem entsteht Wasser aus Reaktion [1] und der umgekehrten homogenen Wassergasreaktion (Reaktion [3]).



Eine niedrigere Temperatur erhöht zwar den Gleichgewichtsumsatz zu Methanol, verlangsamt aber die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein weiteres Kriterium für die Wahl der Reaktionstemperatur ist die Stabilität des Katalysators, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird. Nun wird die Methanolausbeute der technischen Synthese, die sich auf komplexe Weise aus den chemischen Gleichgewichten, aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Reaktionen und entscheidend auch aus der verwendeten Verfahrenstechnik (Reaktionsgasführung, Temperaturverteilung über der Katalysator-schüttung) ergibt, nicht nur von Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung, sondern auch von der Einsatzgaszusammensetzung beeinflusst. Dieser Einfluß soll nun näher betrachtet werden.

1.3.2 Chemisches Gleichgewicht

In ihrem Übersichtsartikel gehen Bart und Sneed (9) auf die Problematik der optimalen Einsatzgaszusammensetzung ausführlich ein: Bei der Verwendung von reinem *Kohlendioxid*

als Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese erfolgt die Gleichgewichtseinstellung erheblich schneller als bei Verwendung von *Kohlenmonoxid* und läuft bei niedrigeren Temperaturen ab. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Selektivität der Methanolsynthese auf CO_2 -Basis: Organische Nebenprodukte entstehen nur im ppm-Bereich. Bei der Verwendung von CO entstehen hingegen Dimethylether, Methan, homologe Alkohole und Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Wasser im Prozentbereich und sind unter Umständen, je nach geforderter Produktqualität, als Nebenprodukte abzutrennen.

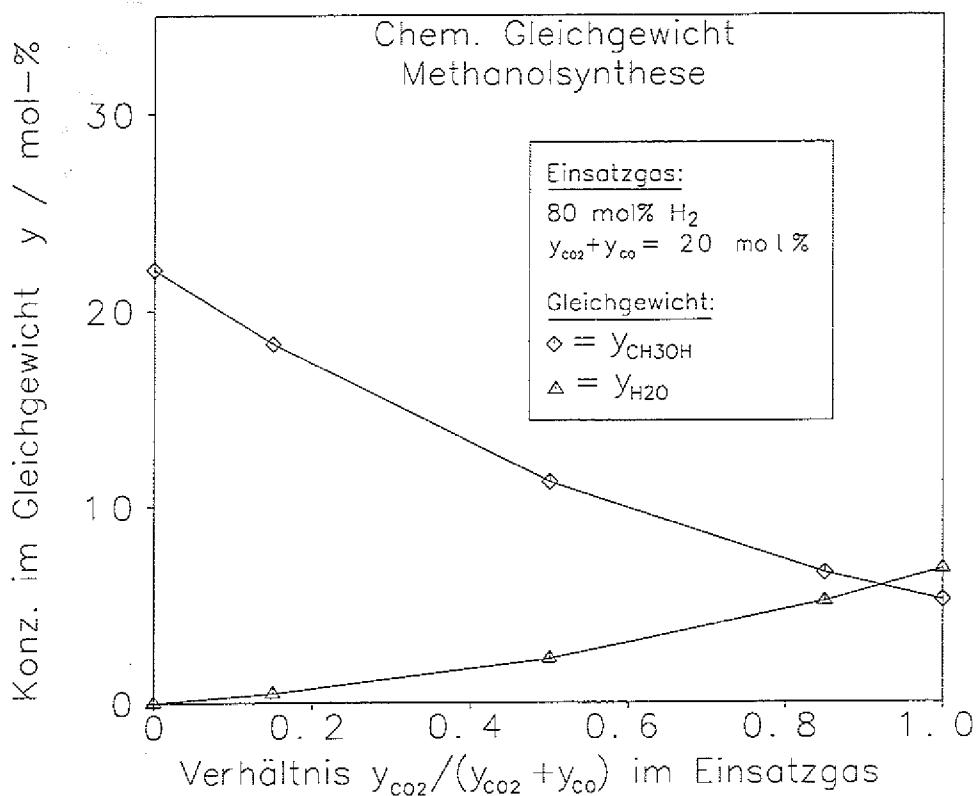


Bild 2: Chemisches Gleichgewicht der Methanolsynthese: Molenbrüche von Methanol und Wasser im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Einsatzgaszusammensetzung bei 240°C und 50 bar (berechnet nach Graaf et al. (10))

Wie aus Bild 2 ersichtlich, ist der Gleichgewichtsumsatz bei der CO_2 -Synthese andererseits aber relativ niedrig, und es entstehen große Mengen an Wasser (bis zu ca. 60 mol-% der gesamten Flüssigproduktmenge), weil für das Molekül Methanol pro Kohlenstoffatom nur ein Sauerstoffatom benötigt wird, im Kohlendioxid aber zwei vorhanden sind. Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden aus von Graaf et al. (10) experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten berechnet. Hierfür wurden nur die drei in Kapitel 1.3.1 erwähnten Reaktionsgleichungen, nicht aber die nur bei der Synthese aus CO auftretenden Nebenreaktionen zu organischen Nebenprodukten wie Dimethylether und höheren Alkoholen, berücksichtigt. Infolgedessen ist der wahre Wert der Methanol-Gleichgewichtskonzentration für die Synthese aus CO etwas niedriger und die Wasser-Gleichgewichtskonzentration etwas höher als in Bild 2, was aber die Aussage nicht

wesentlich verändert: Die Synthese aus CO ist gegenüber derjenigen aus CO₂ thermodynamisch begünstigt.

Optimale Einsatzgas-Zusammensetzung

Die Verwendung von reinem Kohlenmonoxid führt aber zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators, eventuell durch zu starke Reduktion. Auch Wasserdampf beschleunigt die Deaktivierung des gegenwärtigen industriellen Katalysators und ist deshalb seiner "Lebensdauer" sehr abträglich. Ein Gemisch der beiden Kohlenoxide liefert die besten Resultate an Ausbeute und Katalysatorstandzeit. Die industriell eingesetzte Einsatzgas-Zusammensetzung muß je nach verwendetem Rohstoff auf unterschiedliche Weise verfahrenstechnisch eingestellt werden, denn zum Beispiel hat Erdgas ein anderes C/H-Verhältnis als Steinkohle. Sie beträgt, je nach verwendetem Rohstoff, 75-85% H₂, 8-10% CO, 4-10% CO₂, außerdem ein Rest von Stickstoff und Methan.

1.3.3. Industrielle Methanolsynthese-Katalysatoren

Bei den *industriellen* Methanolsynthese-Katalysatoren ist das System Cu/ZnO/Al₂O₃ konkurrenzlos: Die industrielle Erfahrung der letzten Jahrzehnte hat gezeigt, daß für dieses System nach Roos et al. (11) zur Zeit trotz vieler Vorschläge aus Forschungslabors kein praktikabler Ersatz existiert. Dabei spielen außer der Aktivität des Katalysators auch seine Widerstandsfähigkeit gegen Vergiftung und Überhitzung als auch seine Kosten und sein spezifisches Gewicht, das einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktorkonstruktion hat, eine wichtige Rolle. Diese Katalysatoren werden vorwiegend durch pH-kontrollierte Fällung von gelösten Cu- und Zn- und Al-Salzen, Filtration und anschließende Temperaturbehandlung (Kalzinieren) zur thermischen Zersetzung der gefällten Substanz zu den Metalloxiden CuO, ZnO und Al₂O₃ hergestellt. Der Zusatz von ZnO und/oder Al₂O₃ in Form einer Suspension ist auch möglich. Der Katalysatorhersteller hat nun vielfältige Möglichkeiten, diesen Herstellungsprozeß zu variieren. Zu den Parametern, die einen wichtigen Einfluß auf die spätere Aktivität und Stabilität des Katalysators haben, gehören die Art der gelösten Vorläufersalze, also der eingesetzten Rohstoffe, das genaue Verfahren der Fällung (zum Beispiel pH-Wert, Temperatur, Rührbedingungen) beziehungsweise die Art der Suspensionsbehandlung und die Filtrations-, Trocknungs- und Kalzinierungsbedingungen. Diese Katalysatoren werden seit Ende der sechziger Jahre für die mit einem *Gemisch aus den beiden Kohlenoxiden* und Wasserstoff betriebene industrielle Methanolsynthese fortlaufend optimiert.

1.3.4. Verhalten des industriellen Katalysators bei der Methanolsynthese mit reinem Kohlendioxid

Im Falle der Verwendung von *reinem Kohlendioxid* ist der Gleichgewichtsumsatz zu Methanol niedriger als bei der derzeitigen industriellen Einsatzgas-Zusammensetzung, und es entsteht erheblich mehr Wasser als Nebenprodukt (siehe Kapitel 1.3.2). Nach den Ergebnissen von Höltje (12) führt Wasserdampf aber zu einer starken Alterung des in seiner Arbeit eingesetzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators: Bei 2 bar Wasserpartialdruck (dies entspricht bei 50 bar 4 mol-% Wasserdampfgehalt) betrug die Alterungsrate 40 % in 100 h, ein indiskutabler Wert für Katalysatoren in technischen Synthesen. Da bei der CO₂-Hydrierung zu Methanol aber auf Grund der Stöchiometrie der Reaktion der Wassergehalt des Reaktionsgases mindestens so groß ist wie der Methanolgehalt, wird der Katalysator bei dieser Art der Methanolsynthese immer hohen Wasserpartialdrücken ausgesetzt sein.

1.4 Problemstellung

Das Ziel der Arbeit soll sein, zu Aussagen über die Ursachen der Alterung des derzeit einzigen im industriellen Einsatz bewährten Katalysatorsystems Cu/ZnO/Al₂O₃ *unter den speziellen Reaktionsbedingungen der Methanolsynthese aus H₂ und CO₂* zu kommen. Dies bedeutet, daß außer der direkten Messung der Deaktivierung an Hand von zeitlichen Verläufen der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol bei variablen Reaktionsbedingungen auch die physikalischen und chemischen Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche untersucht und mit der Deaktivierung korreliert werden müssen. Dazu sind Aussagen über den Zustand der Katalysatoroberfläche, der Adsorbatschicht und über mögliche Arten von aktiven Zentren *unter Reaktionsbedingungen* und ihre zeitlichen Veränderung notwendig.

2. Literaturübersicht

In diesem Kapitel soll zunächst eine Einführung in den Begriff der Deaktivierung von Katalysatoren gegeben werden. Hierzu wird zunächst kurz das Phänomen Katalyse erläutert und danach die wichtigsten Mechanismen der Katalysatoralterung generell an Hand veröffentlichter Untersuchungen zu diesem Thema erwähnt. Es schließt sich eine Übersicht über die speziellen Vorgänge bei der Deaktivierung von Methanolsynthese-Katalysatoren an, soweit dazu schon Arbeiten vorliegen. Weiterhin wird ein Überblick gegeben über die Vorstellungen, die über den Mechanismus der Methanolsynthese und die Art der aktiven Zentren in der Literatur existieren. Im letzten Teil wird die Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit noch einmal präzisiert, bevor mit Kapitel 3 die Darstellung der durchgeführten Experimente beginnt.

2.1 Allgemeine Übersicht über die Deaktivierung von Katalysatoren

Die ursprüngliche Definition des Begriffs Katalysator lautete: Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine chemische Reaktion in einer ganz bestimmten Richtung beschleunigt, ohne selbst verändert zu werden. Der Katalysator stabilisiert bestimmte Übergangsmoleküle, d.h. Zwischenstufen im chemischen Reaktionsweg, die zu den – in der technischen Anwendung gewünschten – Endprodukten führen oder ermöglicht überhaupt erst ihre Entstehung. Gleichzeitig unterdrückt er eventuell die Bildung anderer Übergangsmoleküle, die zu anderen Endprodukten führen würden. In vielen Fällen findet ohne Katalysator praktisch überhaupt keine Reaktion zwischen den Einsatzstoffen statt, weil ohne die auf der Katalysatoroberfläche erzeugten Übergangszustände die Potentialschwelle für die Entstehung neuer Verbindungen zu hoch ist. Obwohl die Katalyse auf einer komplexen chemischen Wechselwirkung des Katalysators mit den Ausgangsstoffen der chemischen Reaktion beruht, wird der Katalysator, gemäß dem ursprünglichen Modell der Katalyse, nicht dauerhaft verändert; er durchläuft einen geschlossenen Zyklus, bei dem der Endzustand dem Ausgangszustand entspricht.

In der heterogenen Katalyse ist der Katalysator ein Feststoff, die Reaktionspartner liegen meist im gasförmigen, selten im flüssigen Zustand vor. Die Katalyse findet gemäß dem in der Literatur dominierenden Modell an den sogenannten aktiven Zentren des Katalysators statt, die nur einen winzigen Bruchteil der gesamten Katalysatoroberfläche ausmachen und durch besondere chemische oder physikalische Eigenschaften gekennzeichnet sind. Sie sind die Träger der katalytischen Aktivität und, je nach Katalysator- und Reaktionstyp, oft durchaus nicht alle gleicher Natur oder gleichmäßig auf den meist verschiedenen Bestandteilen eines technischen Katalysators verteilt. Die Reaktionsausgangsstoffe

adsorbieren an den aktiven Zentren, es entstehen die für die Reaktion typischen Übergangsmoleküle, die miteinander reagieren und die Endprodukte bilden. Meist laufen mehrere chemische Reaktionen gleichzeitig auf dem Katalysator ab. Auf Grund der vielfältigen Belastungen, denen technische Katalysatoren während der Reaktion ausgesetzt sind, kommt es im Laufe der Zeit zu einer Abnahme der Anzahl und eventuell der Qualität der aktiven Zentren, und die Reaktionsgeschwindigkeit geht zurück. Der Katalysator wird **deaktiviert**, d.h., er verändert sich chemisch und physikalisch auf Grund der auferlegten Belastungen. Manchmal bewirkt die dauerhafte Veränderung des Katalysators auch eine Verschlechterung der Selektivität, d.h. eine Verschiebung des Mengenverhältnisses der verschiedenen Produkte (Haupt- und Nebenprodukte) zueinander, was letztendlich die gleiche Wirkung hat: Die Ausbeute an Wertprodukt geht zurück.

Es werden drei prinzipielle Arten unterschieden, wie ein Katalysator deaktiviert werden kann: Vergiftung, Rußbildung (*Coking, Fouling*) und Sintern. Im folgenden sollen diese drei Mechanismen kurz erläutert werden, wobei ich mich im wesentlichen auf die Übersicht von Butt und Petersen, "Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts", stütze (13). Der Schwerpunkt der Darstellung wird dabei auf dem Sintern liegen; wie später erläutert wird, geschieht die Deaktivierung von Methanolsynthese-Katalysatoren bei genügend reinen Prozeßgasen nach diesem Mechanismus.

Vergiftung

Bei der Vergiftung eines Katalysators werden die aktiven Zentren durch die Chemisorption von bestimmten Molekülen *chemisch* blockiert, so daß sie mit den Ausgangsstoffen der Reaktion nicht mehr in der gewünschten Weise in Wechselwirkung treten können; die aktiven Zentren sind chemisch "abgesättigt". Dies kann schon durch geringe Verunreinigungen des Einsatzstoffgemisches (im ppm-Bereich) mit für den vorliegenden Katalysator spezifischen Katalysatorgiften geschehen, denn die aktiven Zentren machen nur einen geringen Bruchteil der gesamten Katalysatoroberfläche aus, und die entsprechenden Katalysatorgifte greifen bevorzugt die aktiven Zentren an.

Je nach der relativen Stärke der Chemisorption des Katalysatorgiftes im Vergleich zu derjenigen der Reaktionseinsatzstoffe ist eine Vergiftung dauerhaft (was den Katalysator wertlos macht) oder nur temporär, d.h., der Katalysator ist nach einer geeigneten Behandlung, die das Gift chemisch entfernt, wieder einsatzfähig.

Rußbildung (*Coking, Fouling*)

Bei der Verrußung erfolgt eine physikalische Blockade der aktiven Zentren durch eine geschlossene Schicht von festen, hochmolekularen, stark kohlenstoffhaltigen Nebenprodukten der Reaktion auf dem Katalysator.

Dieses Phänomen tritt bei erhöhter Temperatur bei Reaktionen mit hohen Anteilen von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid auf. Es entstehen Schichten von Makromolekülen mit einer Zusammensetzung ähnlich der einer imaginären Verbindung C_nH_n . Die Menge an gebildetem Ruß kann so groß sein, daß sich nicht nur eine Schicht auf dem Katalysator bildet, sondern daß die Poren des Katalysatorpellets sogar vollkommen verstopft werden.

Sintern

Beim Sintern verliert der mikroporöse Katalysator auf Grund der temperaturabhängigen Beweglichkeit seiner Atome beziehungsweise Moleküle im Festkörperverband kontinuierlich an innerer Oberfläche. Alle festen und flüssigen Stoffe sind auf Grund ihrer (unterschiedlich großen) Oberflächenspannung bestrebt, ihre Oberfläche und damit ihre Oberflächenenergie, die der Oberfläche proportional ist, möglichst weitgehend zu reduzieren, um zu einem Zustand niedrigeren Energieinhalts zu gelangen. Je größer bei gegebener Masse die Oberfläche eines Körpers ist, desto größer ist die Triebkraft für den Sinterprozeß. Ein Hauptziel bei der Herstellung von technischen Katalysatoren ist eine große innere Oberfläche; insofern sind gerade technische Katalysatoren dem Sinterprozeß besonders ausgesetzt. Bei gleichbleibender Konzentration der aktiven Zentren auf der Oberfläche während des Sinterprozesses geht deshalb auch, neben der inneren Oberfläche, die Gesamtzahl an aktiven Zentren zurück und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Sintern tritt in allen Katalysatoren auf und läßt sich nie ganz verhindern, zumal die meisten technischen Synthesen bei erhöhter Temperatur ablaufen, die den Vorgang beschleunigt.

Hierbei muß man zwei Typen von Feststoffkatalysatoren unterscheiden: Die Trägerkatalysatoren und die Vollkatalysatoren. Die **Vollkatalysatoren** bestehen nur aus einer, nämlich der aktiven Phase und sintern durch Kollaps der feinen Porenstruktur; die Anzahl der Poren nimmt ab, ihre durchschnittliche Größe nimmt zu. Die Oberfläche des Katalysators nimmt ab, er reduziert auf Grund der Oberflächenspannung seine Energie. Bei den **Trägerkatalysatoren**, zu denen der in dieser Arbeit vorliegende Typ gehört, ist die metallische Phase auf einer Träger-Phase gleichmäßig verteilt. Meist besteht die metallische Phase aus kleinen Metallpartikeln (Metallkristallite und/oder Metallcluster) in der Größenordnung von einigen Nanometern, die auf einem temperaturstabilen Oxid oder Oxidgemisch fein verteilt aufgebracht sind. Das Metall allein, d.h. ohne Träger, wäre zu schwer, zu teuer und auf Grund der relativ hohen Beweglichkeit der Metallatome im Metallkristallit dem Sinterprozeß vergleichsweise schutzlos ausgeliefert. Mittels des oxidischen Trägermaterials werden die Metallpartikel auf Distanz gehalten und können nicht so schnell zusammenwachsen. Auch bei diesen Katalysatoren kann es wie bei den homogenen Katalysatoren unter bestimmten Umständen zum Sintern des oxidischen Trägers kommen; dies beschleunigt das Sintern der katalytisch aktiven Metallphase.

Bei dem hier untersuchten Katalysatorsystem ist das Metall (Cu) ohne den Träger (ZnO) wahrscheinlich nicht katalytisch aktiv (46); in diesen Fällen ersetzt man das Wort Träger durch Matrix.

Zwei Faktoren bestimmen den Sintervorgang im Katalysator: Die Temperatur und die umgebende Atmosphäre. Daß das Sintern allgemein ein thermisch aktivierter Vorgang ist, ist seit langem bekannt. Die Aktivierungsenergie des Sintervorgangs, der mit dem Transport von Metallatomen auf der Oberfläche des Kristallits verbunden ist, ist typischerweise etwa zwei- bis dreimal größer als diejenige für den *chemischen* Deaktivierungsprozeß der Vergiftung (14); deshalb wird eine Vergiftung tendenziell eher bei niedrigeren Temperaturen einsetzen als das Sintern. Es ist allerdings zu bemerken, daß durch die Komplexität des Sintervorgangs an Trägerkatalysatoren (mehrere, mikroskopisch fein-verteilte feste Phasen im Kontakt mit einer reaktiven Gasphase bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck) die Untersuchung der mikroskopischen Ursachen dieses Deaktivierungsmechanismus sehr schwer ist. Vor allem ist die Energie der Wechselwirkung zwischen Metallatomen sehr kleiner Kristallite und Metall- und Matrixatomen kaum meßbar und infolgedessen die freie Energie sehr kleiner Kristallite und Cluster unbekannt. Auch wird für Partikel der Größenordnung 2 nm und darunter die Abbildung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und damit ihre direkte Beobachtung sehr problematisch. Die allermeisten publizierten TEM-Daten stammen von Platin oder Palladium-Katalysatoren; bei Metallen niedrigerer Ordnungszahlen (z.B. Cu, Ni, Fe) verstärkt sich das Problem des mangelnden Bildkontrasts Kristallit/Träger erheblich (15).

Sintermodelle

Es gibt prinzipiell zwei Modelle, mit denen die Vergrößerung der Partikel der aktiven Phase, und damit die Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche beschrieben werden, und die schon Anfang der siebziger Jahre entwickelt wurden: Zum einen das *atomic migration model* (AMM) oder *Ostwald ripening*, das von Flynn und Wanke ausgearbeitet wurde (16), zum anderen das *crystallite migration model* (CMM) oder *Smoluchowski coagulation model*, das auf Ruckenstein und Pulvermacher zurückgeht (17). Analog zu der Thomson-Gleichung in der Thermodynamik, die die Abhängigkeit des Gleichgewichts-Dampfdruckes kleiner Tröpfchen von dem Tröpfchenradius beschreibt (die großen Tröpfchen wachsen auf Kosten der kleinen Tröpfchen), geht man im Falle des AMM davon aus, daß zu jedem Metallpartikelradius ein bestimmter Gleichgewichtswert der auf die Trägeroberfläche bezogenen Konzentration von freien Metallatomen (Adatomen) gehört. Dieser Wert wird um so niedriger sein, je größer der Metallpartikel ist, so daß sich ein Konzentrationsgefälle zu den größeren Partikeln hin ergibt. Dieses Gefälle ist die Triebkraft für den Sintervorgang, der durch drei in Reihe geschaltete Vorgänge gekennzeichnet ist:

1. Die "Verdampfung" von Metallatomen auf die Trägeroberfläche, d.h ihre Lösung aus der metallischen Bindung und ihre Plazierung auf dem oxidischen Trägermaterial
2. Die Migration der Atome auf der Trägeroberfläche
3. Die Kondensation der Metallatome auf einem (anderen) Metallpartikel

Der langsamste Vorgang bestimmt die Rate, mit der die spezifische Metalloberfläche wächst. Jeder dieser Vorgänge wird in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängen und in unterschiedlicher Weise von der umgebenden Atmosphäre (verglichen mit Vakuum) beschleunigt oder auch verzögert werden.

In dem anderen in der Literatur diskutierten Mechanismus, *dem crystallite migration model*, geht man davon aus, daß die Vergrößerung der Metalloberfläche durch Wandern ganzer Kristallite oder Metallcluster und, im Falle einer Kollision, ihrem anschließendem Verschmelzen geschieht. Wiederum ist einer dieser Vorgänge der geschwindigkeitsbestimmende. Dieser Mechanismus wird unter der von Caldin und Somorjai (18) gemachten Annahme, daß der Partikel-Diffusionskoeffizient proportional der vierten Potenz des Partikelradius ist, mit zunehmendem Partikelradius sehr viel unwahrscheinlicher. Das Wandern von ganzen Metallkristalliten auf oxidischen Trägern wurde bisher nur für Pt-Modell-Katalysatoren auf Aluminiumoxid durch TEM bei 873 K nachgewiesen (19).

Selbstverständlich können beide Mechanismen auch gleichzeitig auftreten. Die Bestimmung des vorherrschenden Sintermechanismus an Hand von physikalischen Untersuchungen ist auf Grund der mit abnehmender Partikelgröße zunehmenden Schwierigkeit dieser Messungen noch nicht ausgereift. Die bisherigen Untersuchungen zum Sinterprozeß auf Trägerkatalysatoren wurden von Butt und Petersen (13) zusammengefaßt. Sie beschränkten sich auf Pt-Katalysatoren auf Al_2O_3 , SiO_2 oder Graphit, der Anteil des Metalls auf dem Träger betrug meist unter 5 Gew.-%, die Temperatur ca. 700-1400 K. Insofern sind diese Untersuchungen für das in dieser Arbeit vorliegende Problem, in dem es um weitaus höhere Beladungen von Cu auf $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und niedrigere Temperaturen geht, nicht sehr aufschlußreich.

Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf das Sintern

Ein Problem des AMM ist die hohe Sublimationsenergie, die aufgebracht werden muß, um ein Atom aus dem Metallkristallit zu entfernen. Die Adsorptionsenergie zwischen Metallatom und Trägermaterial ist viel geringer als die Metall-Sublimationsenergie. Die Bildung eines einzelnen Atoms auf dem oxidischen Träger ist deshalb ein endothermer Vorgang. Wenn man allerdings davon ausgeht, daß das Metallatom während des Transports auf dem oxidischen Trägermaterial in der Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Komponenten in der Gasphase (z.B. H_2O , CO_2) im oxidierten Zustand vorliegt, erhöht sich

die Wechselwirkungsenergie zwischen Metall und Träger, und ein Entlassen eines Metallatoms aus dem Kristallit auf die Trägersoberfläche wird wahrscheinlicher. Es kommt dann zu einer Chemisorption des Metallatoms auf dem Träger, aus dem Metallatom wird ein auf dem Träger stabilisiertes Ion, wie von Flynn und Wanke ausgeführt wird (20). Der Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf das Sintern von auf einer oxidischen Phase verteilten Metallkristalliten ist noch nicht lange Gegenstand der Forschung. Diesem Problem wird in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit zuteil. Es gibt wenige Untersuchungen zum Einfluß der Atmosphäre auf das Sintern von schweren Edelmetallen wie Pt, Rh und Ir auf Al_2O_3 . Anscheinend beschleunigt eine oxidierende (im Vergleich zu einer reduzierenden) Atmosphäre das Sintern bei allen Metallen mit Ausnahme von Pd (21). Veröffentlichungen zum Einfluß der Reaktionsgasatmosphäre auf das Sinterverhalten von Methanolsynthese-Katalysatoren, wie es die hier vorliegende Arbeit ist, sind nicht bekannt.

Empirische Mobilitätstemperaturen

Experimente zeigen, daß Oxide unabhängig von der umgebenden Atmosphäre bei etwa 50% der absoluten Schmelztemperatur eine starke Zunahme der Sinterrate erfahren; Oberflächendefekte und Ionen wandern über die Oberfläche. Diese sogenannte Tammann-Temperatur wurde erstmals 1932 von Tammann erwähnt (22). Ursprünglich bezeichnete sie diejenige Temperatur, bei der eine chemische Reaktion zwischen zwei festen Phasen typischerweise einsetzt.

In einer Untersuchung wurde für einige Stoffe mittels Elektronenmikroskopie, d.h. im Vakuum, die Temperatur ermittelt, bei der 10 nm große Metall- und Oxidkristallite auf Graphit anfangen zu wandern (23). Eine Auftragung dieser empirischen Mobilitätstemperaturen über der Schmelztemperatur in Bild 3 zeigt, daß die Tammann-Temperatur mit der so ermittelten Mobilitätstemperatur übereinstimmt, unterschiedslos sowohl für Metalle als auch für Oxide.

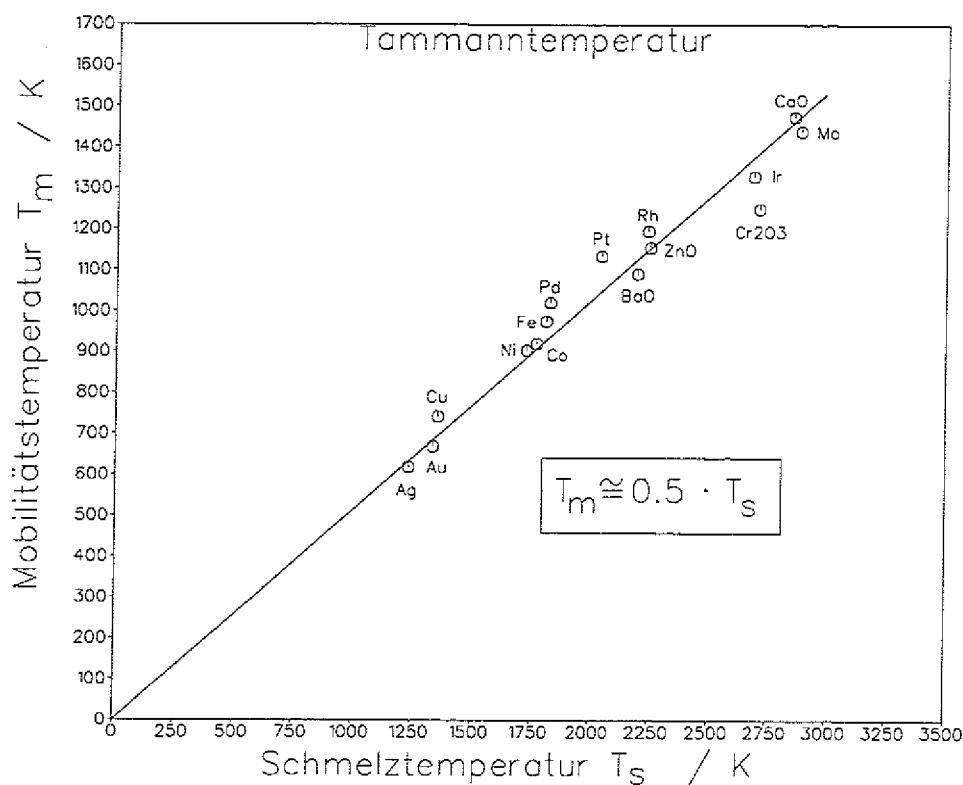


Bild 3: Die Mobilitätstemperatur (Tammanntemperatur) einiger Stoffe (23)

Baker deutet dies dahingehend, daß die Tammanntemperatur den Übergangsbereich markiert, innerhalb dessen zusätzlich zu der Atommigration die Kristallmigration auf dem oxidischen Träger auftritt und die Sinterrate enorm beschleunigt (23). Die aus Bild 3 entnommene Kristallit-Mobilitätstemperatur von Kupfer auf Graphit im Vakuum liegt mit etwa 740 K um ca. 200 K über der typischen Reaktionstemperatur bei der Methanolsynthese. Nun sind Metallkristallite auf Grund der selbst in atomaren Dimensionen sehr homogenen elektronischen Oberfläche von Graphit auf diesem Träger beweglicher als auf der in atomaren Dimensionen vergleichsweise inhomogenen Oxidoberfläche, auf der sich infolgedessen die winzigen Metallkristallite leichter verankern können. Die hohe Mobilitätstemperatur von Kupfer ist deshalb ein Hinweis darauf, daß die ungefähr 10 nm bis max. 20 nm großen Kupferkristallite in den Methanolsynthese-Katalysatoren bei Reaktionstemperatur und Vakuum auf der Matrix verankert blieben und das Sintern der Kupferphase durch die langsame Atommigration erfolgte. Eine hohe Sinterrate bei Methanolsynthese-Temperatur ist dann ein Hinweis auf das Auftreten eines gasphasenverstärkten Sinterprozesses, eventuell durch Kristallitmobilisation.

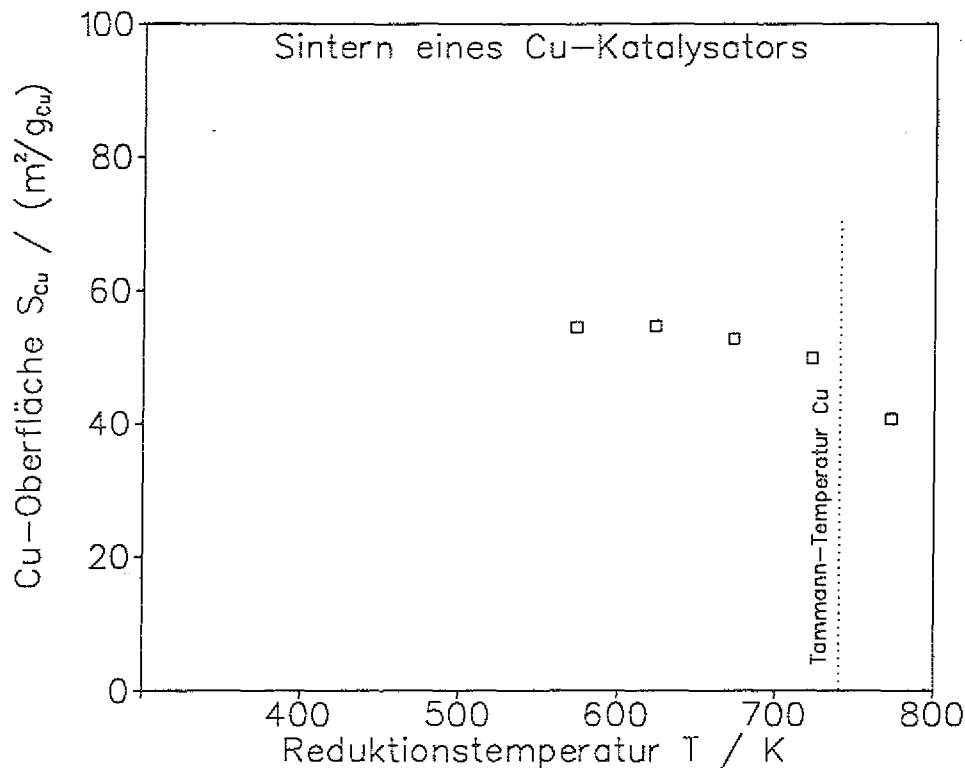


Bild 4: Abhängigkeit der Kupferoberfläche von der Reduktionstemperatur eines Cu/SiO₂-Katalysators (15 Gew.-% Cu, Reduktion mit H₂) für die Methanolsynthese (24)

Die in Bild 4 vorgestellte Abhängigkeit des Sinterns von der Temperatur bei einem Cu/SiO₂-Katalysator wurde einer Arbeit von Burch und Chappell (24) entnommen und zeigt, daß die *Tammann-temperatur* (für Cu: 740 K) eher als der Temperaturbereich zu verstehen ist, ab dem zuerst eine starke Temperaturabhängigkeit des Sinterprozesses auftritt und das Sintern von der Temperatur stark beschleunigt wird. In der zitierten Arbeit wurde der Katalysator mit reinem Wasserstoff jeweils über 16 h bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert. Wie in Bild 4 zu sehen ist, hängt in reduzierender Atmosphäre das Sintern der Kupferphase bis ca. 650 K kaum von der Temperatur ab. Erst bei größeren Temperaturen neigt sich die Kurve nach unten, zu niedrigeren Cu-Oberflächen. Da die typische Reaktionstemperatur der Methanolsynthese bei 520-560 K liegt, ist dieses Ergebnis ein Hinweis auf den vergleichsweise geringen Einfluß der Temperatur auf das Sintern des Katalysators in reduzierender Atmosphäre. In dem Temperaturbereich der Methanolsynthese spielt die Reaktionsgasatmosphäre eine wichtigere Rolle, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

Die oxidische Komponente des Katalysators wird auf Grund der hohen Mobilitätstemperatur von ZnO (1155 K, siehe Bild 3) erheblich weniger dem Sintern ausgesetzt sein als Kupfer.

2.2 Deaktivierung von Methanolsynthese-Katalysatoren

Im Folgenden werden kurz diejenigen Deaktivierungsphänomene angesprochen, die speziell den in dieser Arbeit untersuchten Katalysator betreffen. Dabei stütze ich mich hauptsächlich auf die von Kung veröffentlichte Übersicht (25). Außerdem wird an Hand veröffentlichter Untersuchungen dargelegt, wie die Adsorbatschicht auf dem Katalysator, die offensichtlich die Alterung des Katalysators beschleunigt, zusammengesetzt ist.

2.2.1 Mögliche Ursachen für eine auftretende Deaktivierung

Methanolsynthese-Katalysatoren können durch einige gasförmige Verunreinigungen im Synthesegas schnell vergiftet werden. Als erstes wäre Schwefel in seinen verschiedenen Verbindungen zu nennen (H_2S , Thiophene), die bei der Verwendung von fossilen Kohlenstoffquellen, vor allem von Kohle, zur Synthesegaserzeugung eventuell auftreten können. Eine sorgfältige Reinigung des industriellen Reaktoreinsatzgases bei Gefahr von Schwefelverunreinigungen ist deshalb immer notwendig. Schon 1 ppm Schwefelanteil im Einsatzgas führt zu einer meßbaren Deaktivierung. Da das ZnO sich mit Schwefelverbindungen zu ZnS umsetzt und somit eine Schutzfunktion für das Kupfer ausübt, wäre die Empfindlichkeit des Katalysators für eine Schwefelvergiftung ohne diese oxidische Komponente noch größer. Da aber die Reinigung des Reaktoreinsatzgases von Schwefelverbindungen billiger ist als eine regelmäßig durchzuführende Entschwefelung des Katalysators, gibt es wenig Anreiz für die Entwicklung eines schwefelresistenteren Katalysators (25).

Auch **Chlorverbindungen** können den Katalysator schnell deaktivieren. Es bildet sich Kupferchlorid, das auf Grund seines im Vergleich zu Kupfer (1083°C) oder den Kupferoxiden (1235 bzw. 1326°C) sehr niedrigen Schmelzpunkts (620°C) und einer entsprechend niedrigeren Mobilitätstemperatur das Sintern der Kupferphase extrem beschleunigt. In dieser Arbeit trat bei einem Versuchslauf unbeabsichtigterweise eine schwere Chlorvergiftung ein, die zu einem katastrophalen Verlust an Cu-Oberfläche führte.

Eisen oder **Nickel** sind in Form ihrer gasförmigen Metallcarbonyle, die sich auf der Katalysatoroberfläche zu den Metallen zersetzen, starke Katalysatorgifte. Roberts et al. (26) haben zu diesem Thema eine Untersuchung veröffentlicht, die allerdings mit dem Slurry-Prozeß der Methanolsynthese durchgeführt wurde. Sie stellten fest, daß eine Eisen- und Nickelbeladung des Katalysators von zusammen 300 ppmw ($=0.03$ mol-%) die Reaktionsgeschwindigkeit halbierte. In höheren Konzentrationen bewirken diese Katalysatorgifte, daß vermehrt Nebenprodukte wie Methan und höhere Kohlenwasserstoffe

gebildet werden. Die Besonderheit dieser Metallcarbonyle ist, daß sie bei hohem CO-Partialdruck in dem Reaktor an der Stahlwandung entstehen können und deshalb eine Reinigung des Einsatzgases keine Gewähr dafür sein kann, daß diese Deaktivierungsursache ausgeschlossen ist.

Als wichtigste Ursache für die Deaktivierung von Methanolsynthese-Katalysatoren aber wird das **Sintern** angegeben (25,27,28). Es ist durch keine Maßnahme ganz zu verhindern, weil für einen Festkörper eine möglichst kleine Oberfläche thermodynamisch begünstigt ist und das Sintern deshalb ein spontan ablaufender Vorgang ist. Das Wachstum der Kupferkristallite kann aber auf vielfältige Weise beschleunigt werden. Bekannt ist, daß Wasserdampf eine das Sintern beschleunigende Rolle spielt (12,28-32). Bei der Methanolsynthese entstehen hohe Wasserpartialdrücke, wie oben erwähnt, durch eine hohe CO₂-Konzentration, weil Wasser das Nebenprodukt der Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol ist. Demgegenüber führt eine vollständige Eliminierung von CO₂ aus dem Synthesegas zwar zu einer Minimierung der Wasserdampfkonzentration, aber zu einer schnellen, irreversiblen Deaktivierung nach einem anderen Mechanismus, eventuell durch Reduktion und damit Eliminierung der aktiven Zentren. Dies wird von Kung und Klier behauptet (32,33); im Einsatzgasstrom der industriellen Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff befinden sich deshalb auch aus diesem Grund immer einige Prozent CO₂.

2.2.2 Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche *in situ*

Zur Reaktionskinetik und den Vorgängen bei der Reaktionsgasadsorption auf dem Katalysator gibt es viele Untersuchungen. Auf Grund der Komplexität dieser Vorgänge hat sich allerdings in den veröffentlichten Arbeiten noch kein umfassender Konsens ausgebildet. Es ist nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, zusätzlich zu den bereits existierenden Literaturübersichten von Bart und Sneed (34) oder Chinchin et al. (35) eine eigene zu erstellen. Es soll in diesem Kapitel nur darum gehen, ein ungefähres Bild von den Vorgängen und Zuständen auf der Katalysatoroberfläche *in situ* zu bekommen; ein Bild von der chemischen Umgebung, in der sich die Kupfer- und Zinkoxidkristallite während der Reaktion und dem gleichzeitig ablaufenden Alterungsprozeß befinden.

Sowohl ein direkter Weg aus Kohlenmonoxid als auch ein solcher aus Kohlendioxid zu Methanol, unabhängig von dem ersten, werden diskutiert. In den letzten Jahren überwog jedoch die Ansicht, daß das Reaktionsprodukt Methanol auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid hauptsächlich auf **direktem Wege aus Kohlendioxid entsteht**. Einige Arbeitsgruppen haben das, u.a. mit radioaktiv markierten Kohlenoxiden, für ein Gemisch aus CO und CO₂ nachgewiesen (36-39,40). Erst bei einer hohen Wasserkonzentration, die die

Kohlendioxidreaktion hemmt, bekommt der direkte Weg aus Kohlenmonoxid Bedeutung, natürlich unter der Voraussetzung, daß dieses vorhanden ist (39).

Chemische Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche

Als aktive Phase für die Synthese von Methanol aus H_2 , CO und CO_2 gilt das Kupfer, ein möglicher Synergieeffekt des ZnO mit dem Kupfer ist umstritten. Aber auch ZnO wird in einer jüngeren Arbeit von Frost auf Grund von theoretischen Überlegungen als aktive Phase angesprochen (41): Ein Zeichen für die Unsicherheit, mit der Aussagen über den Mechanismus der Methanolsynthese noch behaftet sind. Frost ist der Auffassung, daß O^{2-} -Fehlstellen im ZnO, die durch die Reduktion gebildet und den nahen Kontakt mit fein verteilten Kupferkristalliten stabilisiert werden (*junction effect*), die aktiven Zentren sind.

Über die physikalische und chemische Beschaffenheit des Kupfers unter Synthesebedingungen (H_2 , CO und CO_2) gibt es widersprüchliche Aussagen. Okamoto et al. (42) finden mit XPS/Auger-Spektroskopie kleine Kupfermetallcluster, außerdem eine zweidimensionale Cu^0 - Cu^+ -Schicht auf dem ZnO, die sie als aktive Phase für die Methanolsynthese bezeichnen. Tohji et al. (43) finden mit EXAFS (Extended X-ray Adsorption Fine structure) bei Reaktionstemperatur im Wasserstoffstrom kleine Kupfermetallcluster, die sie als aktive Phase ansprechen. Klier, Herman et al. (33,44) finden an Hand von IR-Absorptionsmessungen im sichtbaren/nahen Infrarot-Bereich Cu^+ gelöst in ZnO und halten dies für die aktive Phase, während Chinchin et al. und Waugh (45,52) auf Grund der von ihnen festgestellten Proportionalität der Cu-Oberfläche mit der Methanolreaktionsgeschwindigkeit der Überzeugung sind, daß die Kupfermetallkristallite allein für die Synthese von Methanol verantwortlich sind: Sie fanden heraus, daß reines, polykristallines Kupfer (ohne oxidischen Träger) Syntheseraten ähnlich denjenigen von Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren zeigt, allerdings auch erwartungsgemäß eine stark erhöhte Sinterrate. Andererseits zeigten Nonnemann und Poniec (46), daß sehr reine Cu/ SiO_2 -Katalysatoren völlig inaktiv sind, während die Verwendung kommerzieller, nicht gereinigter Ausgangsstoffe zur Katalysatorherstellung zu üblichen Aktivitäten führt. Der Effekt des ZnO ist umstritten: Man findet sowohl Befürworter (47-50) als auch Gegner (36,51,52) einer wie auch immer gearteten speziellen Cu-ZnO-Synergie bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol. Unstrittig ist, daß das Kupfer durch einen oxidischen Träger stabilisiert werden muß, und ZnO scheint diese morphologische Funktion sehr gut auszufüllen. Diese stabilisierende Funktion kann aber auch von anderen Trägern, zum Beispiel SiO_2 , mehr oder weniger gut geleistet werden und ist für sich allein kein synergetischer Effekt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Frage nach der aktiven Phase der besprochenen Katalysatoren noch nicht geklärt ist.

Die Oberfläche des Katalysators ist während der Reaktion mit einer Reihe von adsorbierten und weiterreagierenden Molekülen belegt, die als chemische Umgebung der Katalysatoroberfläche während der Reaktion einen großen Einfluß auf das Sintern haben können. Das Ausmaß der Bedeckung der Kupferoberfläche und die Art der adsorbierten Spezies ist aber immer noch Gegenstand der Diskussion. In Gegenwart von Kohlendioxid oder Wasserdampf ist ein Teil der Kupferoberfläche des Katalysators mit adsorbiertem Sauerstoff belegt, wahrscheinlich in Form von Sauerstoffatomen oder Hydroxidgruppen (24,36,51,53,54); weiterhin sind auf dem Kupfer unzweideutig nachgewiesen: Atomar adsorbierter Wasserstoff, Formiat und die Methoxy-Gruppe. Auch einige andere Übergangszustände werden erwähnt, sind aber zum Teil auf Grund ihrer sehr kurzen Lebensdauer und der großen Schwierigkeit von *in-situ*-Messungen nicht sicher verifizierbar.

Übergangsmoleküle auf dem Katalysator

Auf dem Kupfer adsorbiertes Formiat wird für den Reaktionsweg aus Kohlendioxid in vielen Arbeiten als wichtigster, weil langlebigster Übergangszustand des Kohlendioxids auf dem Weg zu Methanol angesehen (36,45,47,50,56-60). In dem von Bowker et al. (36), Chinchin et al. (45), Burch et al. (47), Waugh (52), Amenomiya und Tagawa (58), Chaumette et al. (61), Kung (62), und anderen in jeweils ähnlicher Form vorgeschlagenen Mechanismus entsteht dieses Formiat bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlendioxid auf der Cu-Komponente des Katalysators und wird von aktiviertem, d.h. atomar adsorbiertem Wasserstoff über Zwischenstufen zu Methanol reduziert. Burch et al. haben in mehreren Veröffentlichungen (47,63-65) darüber hinaus den Cu/ZnO-Synergieeffekt des Methanolsynthese-Katalysator mit der Speicherung von (durch Kupfer) aktiviertem Wasserstoff auf ZnO auf der Oberfläche und auf Zwischengitterplätzen erklärt. Der aktivierte Wasserstoff kann von dort auf das Kupfer zurückdiffundieren (siehe Bild 5). Dieses Phänomen, die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Metall und sein Transport auf eine andere Phase, im Falle von Trägerkatalysatoren also auf den oxidischen Träger, wird in der Literatur *spillover of hydrogen* genannt (66). ZnO scheint ein guter Speicher für aktivierten Wasserstoff zu sein (36,47,48,67,68), eventuell sogar für OH-Gruppen (49). Dieser *reverse spillover effect*, also die Funktion des ZnO als Lieferant für aktivierten Wasserstoff, wird allerdings von Waugh (52) bestritten. Nach seiner Rechnung aktiviert Kupfer Wasserstoff so wirksam, daß bei 500 K, 50 bar und 80 mol-% Wasserstoff daraus eine Adsorptionsrate von $2 \cdot 10^8$ /sec Monolagen resultiert. Insofern herrscht nach Waugh auf dem Kupfer kein Mangel an aktiviertem, d.h. atomar adsorbiertem Wasserstoff.

Es wird auch vorgeschlagen, daß als Vorstufe vor dem Formiat zunächst Carbonat aus einer Chemiesorption von Kohlendioxid an adsorbiertem atomaren Sauerstoff (O(a)) oder Hydroxid (OH(a)) entsteht (52,58,61). Dies wird dadurch unterstützt, daß offensichtlich eine

teilweise oxidierte Cu-Oberfläche eine höhere Aufnahmefähigkeit für Kohlendioxid hat als eine rein metallische oder vollkommen oxidierte Cu-Oberfläche (45,53).

Eventuell vorhandenes Kohlenmonoxid und Wasserstoff nimmt das bei der Entstehung von Methanol aus Kohlendioxid auf dem Katalysator zurückgelassene, überschüssige Sauerstoffatom in Form von Kohlendioxid und Wasser auf, so daß die Katalysatoroberfläche nicht vollkommen oxidiert wird.

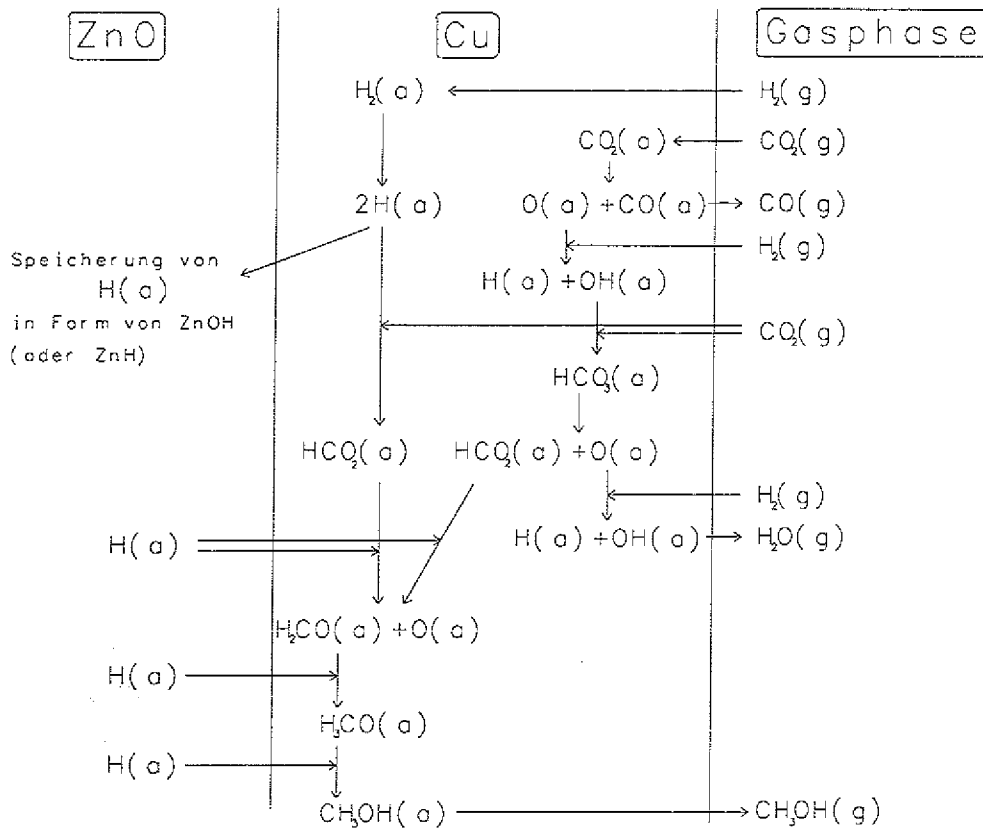


Bild 5: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus (aus 36,45,47,58,61,62))

In Bild 5 ist der Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff schematisch dargestellt. Alle Reaktionspfeile sind als Gleichgewichtspfeile zu verstehen, die Reaktionen können also auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufen. Dies hat zum Beispiel zur Folge, daß gasförmiges Wasser auf dem Katalysator als aktivierter Wasserstoff und als Hydroxidgruppe chemisorbiert und zusammen mit adsorbiertem Kohlendioxid eine Formiatgruppe entsteht. Damit ist Wasser ein reaktionskinetisch relevantes Molekül. Über diesen Reaktionsmechanismus besteht in den Einzelheiten noch kein Konsens. Insbesondere scheint fragwürdig, ob das höchstwahrscheinlich auftretende Carbonat (HCO_3^- , CO_3^{2-}) in der Kinetik eine Rolle spielt als Vorstufe zu Formiat, der langlebigsten und am häufigsten genannten Zwischenstufe auf dem Weg zu Methanol, oder ob das Carbonat ein Seitenpfad der CO_2 -Adsorption auf dem Katalysator ist und der zu Methanol führende Weg die direkte Umwandlung von CO_2 aus der Gasphase zu Formiat ist

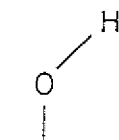
(53). Wahrscheinlich verläuft der Syntheseweg aus CO über eine Formylgruppe, die hier der Übersichtlichkeit wegen nicht aufgeführt ist; derjenige aus CO₂ über das Formiat (49).

In Bild 6 sind die Übergangsmoleküle für die Synthese aus Kohlendioxid, deren Existenz auf Grund der Häufigkeit ihrer Nennung in der Literatur als sicher gelten kann, abgebildet. Es entsteht somit ein Bild der chemischen Umgebung der Katalysatoroberfläche während des Sinterns, wie es aus der veröffentlichten Literatur gewonnen werden kann. Teilweise ist nicht klar, in welcher Form die Moleküle an die Katalysatoroberfläche gebunden sind; deshalb sind zum Beispiel vom Carbonat drei mögliche Formen angegeben. Diese Moleküle bzw. Atome sind diejenigen, die zusammen mit den physikalisch (d.h. chemisch unverändert) adsorbierten Molekülen aus der Gasphase in Frage kommen als Verursacher für einen möglichen gasphasenverstärkten Sintermechanismus. Formiat ist das langlebigste und auf Grund der Häufigkeit der Nennung in der Literatur wohl auch (bezüglich der Menge auf der Katalysatoroberfläche im stationären Zustand) bedeutendste Übergangsmolekül auf dem Reaktionsweg zu Methanol. Details der Adsorption des für die verstärkte Sinterung eventuell mitverantwortlichen Wassers auf dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

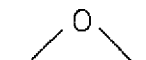
atomarer
Wasserstoff



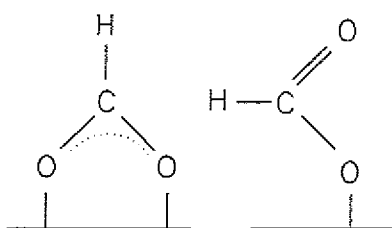
Hydroxid



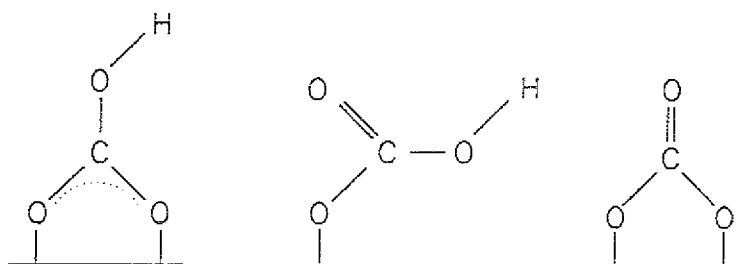
atomarer
Sauerstoff



Formiat



Carbonat



Methoxy-Gruppe

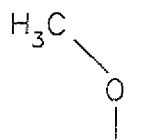


Bild 6: Auf der Cu-Oberfläche adsorbierte (Übergangs-) Atome bzw. Moleküle bei der Synthese von Methanol aus CO_2 und Wasserstoff

2.3 Schlußfolgerungen für die Aufgabenstellung

Bei genügend reinen Edukten Wasserstoff und Kohlendioxid ist eine Vergiftung des Katalysators auszuschließen (zu den Reinheiten der verwendeten Stoffe siehe Anhang, Kapitel 6.3), und die Deaktivierung erfolgt durch Sintern (25,27). Die Reaktionsgasatmosphäre kann das Sintern stark beschleunigen. Dieses Phänomen wurde für die heterogen katalysierte Synthese von Methanol nach bestem Wissen noch nicht untersucht. In dieser Arbeit wurde deshalb der Einfluß der Reaktionsgasatmosphäre auf das Sintern eines Methanolsynthese-Katalysators bestimmt und der Mechanismus des gasphasenverstärkten Sinterns unter für die industrielle Anwendung relevanten Reaktionsbedingungen für die Synthese von Methanol aus Kohlendioxid und Wasserstoff untersucht. Dabei steht der Wasserpartialdruck im Vordergrund, denn es gibt Hinweise, daß Wasser das Sintern der Kupferphase verstärkt. Als Katalysator wird der großtechnisch konkurrenzlose Typ $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt.

Es gibt nur wenige veröffentlichte Untersuchungen zur Deaktivierung dieses Katalysatortyps, die sich auch im wesentlichen auf die industriell beherrschten Phänomene der Vergiftung mit Schwefel- und Chlorverbindungen und mit Metallcarbonylen beschränken. Bei bisherigen Oberflächenuntersuchungen an diesem Katalysatortyp wurde auf eine Variation und teilweise sogar auf die Angabe der Standzeit verzichtet; sie lassen deshalb keine Rückschlüsse auf die Sintermechanismen zu. Bezüglich der Reaktionsgasatmosphäre waren diese Untersuchungen allein auf die Variation des CO/CO_2 -Verhältnisses beschränkt. Die Variation der Produktpartialdrücke, - insbesondere des Wasserpartialdrucks - , ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil sich der Umsatz längs der Katalysatorschüttung industrieller Reaktoren kontinuierlich erhöht und ein großer Teil der Schüttung daher hohen Produktpartialdrücken ausgesetzt ist.

Für die Messungen in dieser Arbeit ist es wesentlich, den die Synthesereaktion stark hemmenden Einfluß des Wassers in den kinetischen (spontan reversiblen) Einfluß und den deaktivierenden (irreversiblen) Einfluß, der im Zentrum dieser Arbeit steht, zu separieren. Zunächst sollte untersucht werden, wie stark der Einfluß der einzelnen Reaktionsgase auf die Alterung des Katalysators ist und ob das Wasser die einzige Komponente ist, die die Deaktivierung des Katalysators verstärkt. Außerdem sollte geklärt werden, ob ein wasserverstärktes Sintern des Kupfers durch Messung der Größe der Kupferoberfläche und Kupfer-Kristallitgrößenmessungen nachweisbar ist.

Die beiden sehr oberflächenspezifischen Methoden XPS und Ramanspektroskopie sollten hinsichtlich ihres Potentials zur Aufklärung des Mechanismus des gasphasenverstärkten

Sinterns geprüft werden. Dabei ist eine möglichst umfassende Beschreibung der Wirkungen von Wasserdampf auf die Katalysatoroberfläche unter besonderer Berücksichtigung der sich aus dem Wasserdampfeinfluß ergebenden Konsequenzen für die Methanolsynthese an den aktiven Oberflächenzentren das Ziel. Um vor allem die Adsorption der kritischen Gaskomponente Wassers auf dem Katalysator untersuchen zu können, wurde zum ersten Mal an diesem industriell eingesetzten Katalysatortyp oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy) *in situ* eingesetzt, weil sie als einzige optische Methode unter anderem dazu in der Lage ist, die O-H-Schwingungen des auf Oberflächen adsorbierten Wassers, sogar unter erhöhtem Druck, d.h. unter realistischen Reaktionsbedingungen, abzubilden.

Aus einem möglicherweise auftretenden Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit, der gemessenen Veränderung der Größe der Kupferoberfläche und beobachteten Änderungen des chemischen Zustands der Katalysatoroberfläche kann dann eventuell auf den Mechanismus des gasphaseverstärkten Sinterns geschlossen werden.

3. Experimentelle Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten experimentellen Arbeiten lassen sich in zwei Bereiche gliedern:

a) Messung des zeitlichen Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol bei jeweils konstanten Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 3.2). Die Alterungskurve, das heißt die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit, wird in Abhängigkeit von den Partialdrücken der beteiligten Gaskomponenten und der Temperatur **gemessen**.

b) Physikalische und chemische Untersuchungen an der gealterten Katalysatoroberfläche (siehe Kapitel 3.3). Die Alterung wird mit Veränderungen der Katalysatoroberfläche **korreliert**.

Einführend soll unter 3.1 die in der Literatur übliche mathematische Beschreibung von Deaktivierungsphänomenen behandelt werden.

3.1 Mathematische Beschreibung von Deaktivierungsvorgängen

Die mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit, also die Erstellung einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung, ist nicht einfach, da die Vorgänge auf der Oberfläche des Katalysators meßtechnisch schwer zugänglich sind und außerdem sehr von der Art des Katalysators abhängen. Die Partialdrücke der beteiligten Komponenten und die Temperatur wirken sich über ihren momentanen, *reversiblen* Einfluß auf den Reaktionsmechanismus unmittelbar auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Diesen Einfluß versucht man in der reaktionskinetischen Gleichung quantitativ zu erfassen. Zum anderen können die beteiligten Komponenten und die Temperatur mit einem gewissen Zeitverzug eine *irreversible* Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, indem sie strukturelle oder chemische Veränderungen in der Katalysatoroberfläche induzieren, die die Anzahl oder Qualität der aktiven Zentren vermindern.

Die mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r mit dem üblichen Ansatz

$$r = f(T, p_1, \dots, p_n) \quad ; n = \text{Zahl der reagierenden Komponenten} \quad (1)$$

wird deshalb immer unvollständig und um so ungenauer sein, je länger der betrachtete Zeitraum und je mehr die Alterung des Katalysator fortgeschritten ist. Rein formal ist diese Gleichung um die zeitabhängige Funktion a erweiterbar:

$$r = a \cdot f_1(T, p_1, \dots, p_n) \quad ; a = 1 \text{ für } t = 0 \quad (2)$$

mit der Deaktivierungsrate

$$-(da/dt) = f_2(t, \dots) \quad (3)$$

In der Funktion a , die "Aktivität" genannt wird, ist im allgemeinen Fall die gesamte vergangene "Vorgeschichte" des Katalysators einschließlich seiner Herstellung und Reduktionsbedingungen enthalten. Dieser **empirische** Ansatz der *separierbaren Kinetik* von Szepe und Levenspiel (69), das heißt die Auftrennung von r in die zwei Faktoren a (repräsentiert die gesamte Belastungsvorgeschichte) und f_1 (repräsentiert die zeitunabhängige Reaktionskinetik), die der Meßtechnik eventuell zugänglich sind, ist vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet für nichthomogene Oberflächen eine grobe Vereinfachung. Wie Butt et al. (70) auf Grund von Modellrechnungen nachweisen, wird die mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit damit falsch, wenn es verschiedene Arten von aktiven Zentren mit unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften gibt.

Nach Butt und Petersen (71) wird in der Literatur der separierte Ansatz häufig verwendet, weil er die Beschreibung von Deaktivierungsvorgängen sehr vereinfacht und es auch häufig zu einer guten Repräsentation von Meßergebnissen kommt. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion ist der Mechanismus und damit auch die Funktion f_1 nicht geklärt, und somit erscheint die Abkehr vom separierten Ansatz für diese Arbeit nicht möglich.

In der Reaktionskinetik allgemein ist der Schritt von der rein empirischen zur mechanistischen Beschreibung der Systeme bei weitem noch nicht auf allen Gebieten vollzogen. Zum Beispiel stellte Höltje in seiner Arbeit (12) fest, daß eine mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik nach der Langmuir/Hinshelwood/Hougen/Watson-(LHHW)-Methode (72), dem klassischen, mechanistischen Modell für die heterogene Katalyse, die Meßergebnisse zur Reaktionskinetik der Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 schlechter wiedergibt als die Beschreibung mittels des schlichten **empirischen** Potenzansatzes mit dem üblichen Arrhenius-Terms für die Temperaturabhängigkeit

$$f_1 = k \cdot \prod_i p_i^{n_i} \quad ; k = k_0 \cdot e^{-(E_A/RT)} \quad (4)$$

Als beste Näherung für seine Versuchsergebnisse erhielt er die folgende empirische Gleichung mit sechs angepaßten Parametern

$$r_1 = k_0 \cdot e^{-(E_A/RT)} \cdot p_{H_2}^{1.59} \cdot p_{CO_2}^{0.37} \cdot p_{H_2O}^{-0.71} \cdot p_{CH_3OH}^{0.08} \quad (5)$$

($E_A = 75 \text{ kJ/mol}$, $k_0 = 0.22 \text{ mol/(g}_{\text{Kat}} \cdot \text{sec)}$, Partialdrücke als dimensionslose Zahlenwerte in bar)

Auch diese Näherungsgleichung gibt die von ihm aufgenommenen Meßpunkte nur unzureichend wieder; teilweise treten Fehler von 30% und mehr auf.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Insofern ist aus diesen Ausführungen und aus der vorangegangenen Literaturübersicht klar, daß die *mathematische* Beschreibung von Deaktivierungsphänomenen ein sehr schwieriges Unterfangen ist, wenn wie bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion der Reaktionsmechanismus noch nicht in allen Einzelheiten bekannt ist. Für diese Arbeit wird der Ansatz der separierbaren Kinetik als einzig möglicher Ansatz erachtet.

Die Erarbeitung eines empirischen Modells ist nur dann von Wert, wenn es auf einer großen Anzahl von Meßpunkten beruht und mit einer geringen Anzahl von anzupassenden Parametern, die zu einem vermutlich ablaufenden physikalischen Vorgang in Beziehung gesetzt werden können, zu einer guten Repräsentation der Meßergebnisse kommt. Wegen der zu geringen Anzahl der Meßpunkte war die Erstellung eines solchen Modells in dieser Arbeit nicht möglich.

3.2 Messung der Alterungskurve des Katalysators

Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol über einen bestimmten Zeitraum soll eindeutig einem bestimmten Punkt im Parameterfeld (Temperatur, Partialdrücke) zugeordnet werden können. Hierzu wurde ein verfahrenstechnischer Versuchsstand mit einem Differentialkreislaufreaktor eingerichtet.

3.2.1 Versuchsaufbau

Auf der folgenden Seite ist der Versuchsaufbau für die Messungen des Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit über der Zeit wiedergegeben. Der Aufbau der Versuchsanlage ist demjenigen von Höltje (12) und Fink (73) sehr ähnlich. Die vorhandene Versuchsanlage von Höltje (12) wurde demontiert und mit Änderungen, die vor allem die Methodik der Gasanalyse, die Einspeisung von Wasser und Methanol, die Druck- und Temperaturregelung und die Flüssigproduktabcheidung betreffen, an einem anderen Ort neu aufgebaut. Erstmals wurden die vorhandenen Regelungsaufgaben (bis auf einige Rohrbegleitheizungen) von dem seit längerem im Institut für Energieverfahrenstechnik vorhandenen Prozeßleitsystem Contronic P von Hartmann und Braun übernommen, so daß bis auf die Konzentrationsregelung ein weitgehend automatischer Betrieb möglich war. Dies war insbesondere bei den längeren Versuchsläufen von Vorteil.

Das Synthesegas (vorgemischtes Gas aus 25 Vol.-% Kohlendioxid und 75 Vol.-% Wasserstoff) sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden dem Reaktor über thermische Mengenflußregler zugeleitet. Wenn erforderlich, werden die Produktkomponenten Wasser und Methanol über eine Hochdruckpumpe und eine sich anschließende Verdampferstrecke in den Wasserstoffstrom zudosiert. Die verwendeten Eduktspezifikationen sind im Anhang angegeben. Der Reaktor ist derselbe, den auch Höltje (12) und Fink (73) in ihren Arbeiten verwendeten. Ihm ist ein eigenes Kapitel, 3.2.2, gewidmet. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol bestimmen zu können, müssen neben dem zugeführten Molenstrom auch die Zusammensetzungen des Gases am Reaktoreintritt und am Reaktoraustritt gemessen werden. Dies geschieht mit einem für die Prozeßgasanalyse eingerichteten Massenspektrometer von VG (Fisons Instruments). Die Kondensation und die anschließende Abscheidung des Flüssigprodukts dient der Überwachung der nur in sehr geringen Mengen auftretenden organischen Nebenprodukte.

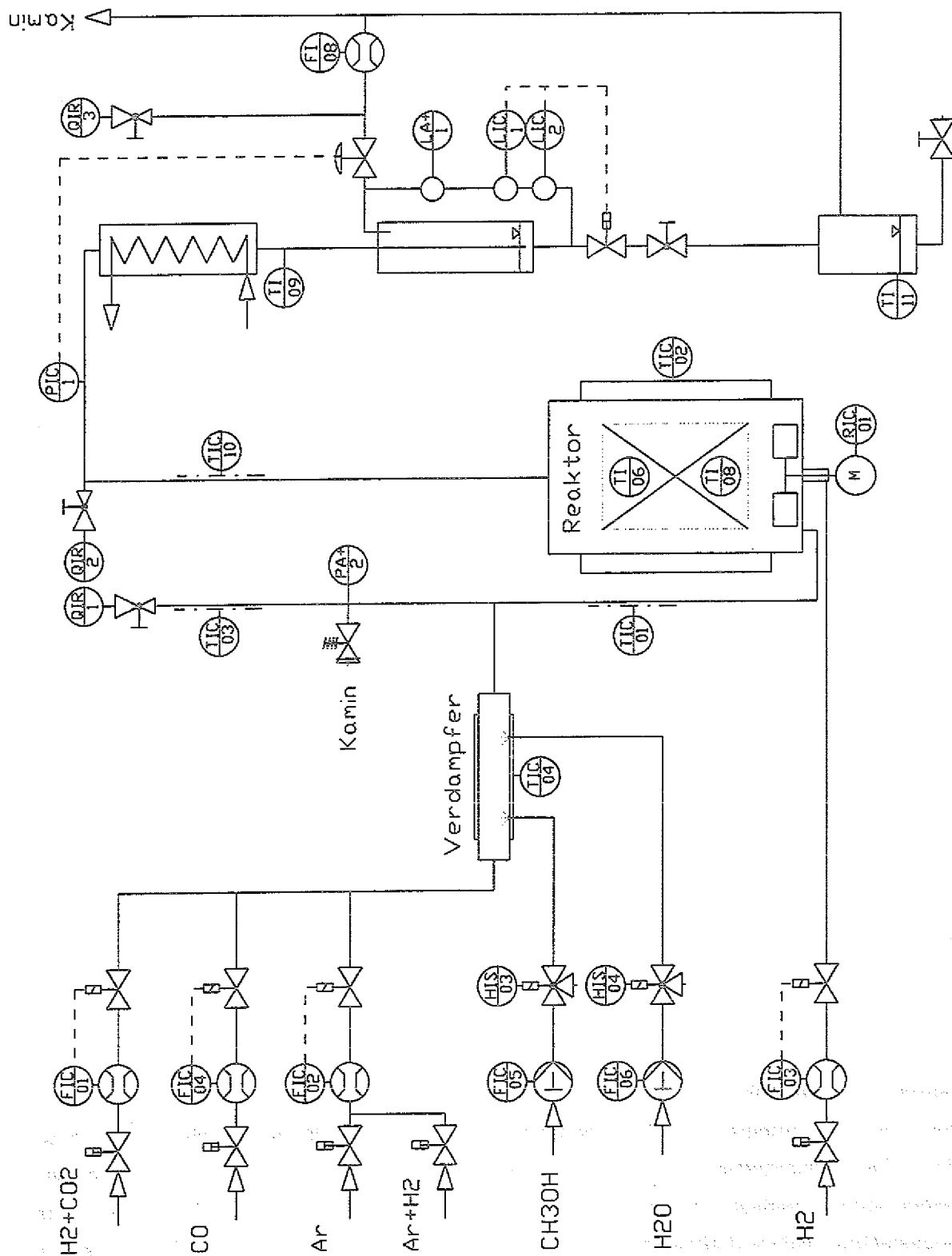


Bild 7: Übersicht über die Versuchsanlage zur Messung der Katalysatoraktivität

3.2.2 Reaktor

Eingesetzt wird ein Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty, ein Design aus dem Jahre 1969 (74). Das Gas in dem Reaktor, der in Bild 8 schematisch abgebildet ist, wird mittels eines Rührers ständig im Kreislauf durch die Katalysatorschüttung geführt.

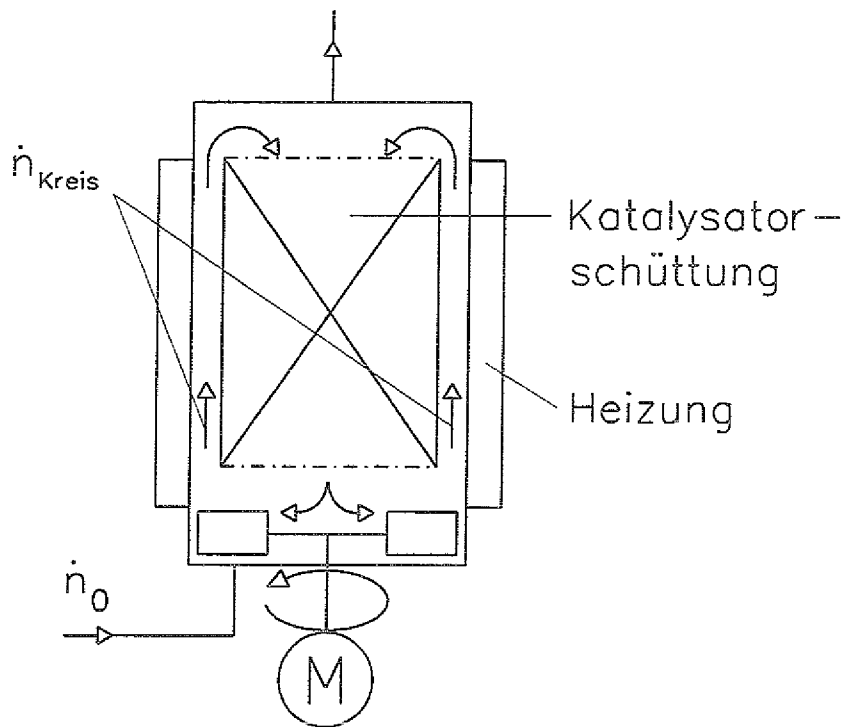


Bild 8: Prinzipskizze des Reaktors

Durch diese intensive Durchmischung und eine Minimierung der eingefüllten Katalysatormenge kann erreicht werden, daß der Gasraum im Reaktor "gradientenfrei" bezüglich der Temperatur und der Gaskonzentrationen ist.

Temperaturgradienten

Durch zwei Thermoelemente am oberen und unteren Ende der Katalysatorschüttung wird die Temperaturdifferenz in Strömungsrichtung gemessen. Der typische Temperaturunterschied zwischen diesen beiden Thermoelementen war 0.1-0.2 K bei den eingestellten Rührerdrehzahlen von ca. 1200 U/min und damit kleiner als die Meßgenauigkeit der Thermoelemente von ca. 0.5 K. Insofern können Temperaturgradienten in der Schüttung vernachlässigt werden.

Äußerer Stofftransportwiderstand

"Gradientenfrei" bezüglich der Konzentrationen bedeutet hier, daß der äußere Stofftransportwiderstand die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nur innerhalb der durch

die Analytik gegebene Fehlergrenze von ca. 3% beeinflusst, daß also sein Einfluß nicht meßbar ist.

Je höher das Kreislaufverhältnis φ (siehe Bild 8)

$$\varphi = \dot{n}_{\text{Kreis}} / \dot{n}_0 \quad (6)$$

ist, desto mehr ähnelt der Differentialkreislaufreaktor dem Modell des (gradientenfreien) idealen Rührkessels. Ein Test des Einflusses des Stofftransportwiderstands außerhalb des Katalysatorpellets auf die Reaktionsgeschwindigkeit besteht darin, durch Erhöhung der Rührerdrehzahl die Gasgeschwindigkeit durch das Katalysatorbett und damit das Kreislaufverhältnis zu erhöhen. Hierdurch wird die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht außerhalb des einzelnen Katalysatorpellets vermindert. Verändert sich die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit dabei nicht, so hat der äußere Stofftransportwiderstand keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und der Nachweis auf "Gradientenfreiheit", so wie sie oben definiert wurde, ist erbracht. Im Laufe der Experimente wurde dieser Nachweis mehrfach geführt, indem die Rührerdrehzahl zwischenzeitlich zwischen 1000 U/min und 1500 U/min variiert wurde. Dies erhöht die Gasgeschwindigkeit um denselben Faktor; Høltje (12) hat in seiner Arbeit die Proportionalität von Rührerdrehzahl und Gasgeschwindigkeit nachgewiesen.

Innerer Stofftransportwiderstand in den Poren des Katalysatorpellets

Eine rechnerische Ermittlung des Einflusses des inneren Stofftransportwiderstands ist nicht zuverlässig, weil für die beteiligten Diffusionskoeffizienten und für die Tortuosität, die Porenverzweigung im Pellet, nur ungenaue Abschätzungen erhältlich sind. Es gibt aber eine einfach zugängliche experimentelle Größe, die den inneren Stofftransport beeinflusst: Die Größe des Katalysatorpellets in der Form des Äquivalentdurchmessers L , der aus dem Quotienten des Pelletvolumens und der äußeren Oberfläche gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen dem Pelletdurchmesser und dem Porenwirkungsgrad e , der zum Beispiel von Levenspiel (75) wiedergegeben wird, ist:

$$e = (\tanh mL)/mL \quad (7)$$

Dabei ist der Porenwirkungsgrad der Quotient aus der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit (zu Produkt P) und der zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Porendiffusionswiderstand keine Rolle spielt. Ist e nahe bei 1, kann der Diffusionswiderstand vernachlässigt werden. mL ist dimensionslos und wird als "Thiele-Modul" bezeichnet; m bezeichnet das Verhältnis aus der Geschwindigkeit der Reaktion am aktiven Zentrum und

der Geschwindigkeit der Diffusion in der Pore des Katalysatorpellets (siehe Levenspiel (75)). In Bild 8a auf dieser Seite ist Gleichung 7 als Kurve zu sehen. Werden die zylindrischen Pellets (3 mm Durchmesser, 2.5 mm Höhe) halbiert, verkleinert sich der Äquivalentdurchmesser und damit auch der Thielemodul um den Faktor 1.38. Nach Bild 14 auf Seite 41 ist in der Reaktionsgeschwindigkeit **kein Unterschied** zwischen halbierten und ganzen Pellets bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zu erkennen. Eine vernünftige Abschätzung für einen eventuell doch auftretenden Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit durch Pellethalbierung ist eine Abweichung von 3%, da dies der im Anhang erläuterte Meßfehler für diese Messungen ist. Es ergibt sich an Hand von Bild 8a mit der erwähnten Fehlergrenze von 3% und der zugehörigen Erhöhung des Thielemoduls um Faktor 1.38 (von 0.3 auf 0.414, entspricht Halbierung der Pellets) ein Porenwirkungsgrad von um 95 %. Deshalb wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, daß der Porendiffusionswiderstand vernachlässigt werden kann.

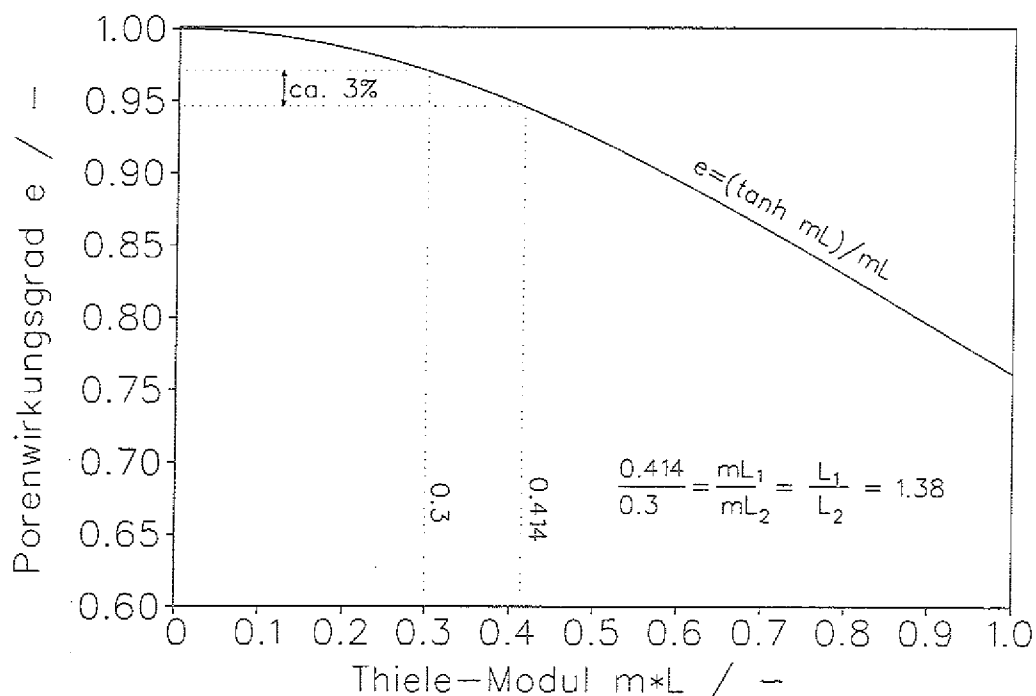


Bild 8a: Abhängigkeit des Porenwirkungsgrads e vom Pelletäquivalentdurchmesser L

Betrieb des Reaktors und Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit

Von dem Katalysator, einem industriellen Testkatalysator vom Typ $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, wurden für jeden Versuchslauf 5 g beziehungsweise 10 g einzeln abgewogen, im oxidierten Zustand in den Reaktor eingefüllt und nach einem im Anhang beschriebenen Reduktionsprogramm aktiviert, d.h mit Wasserstoff reduziert. Im Betrieb wurde durch kontrollierte Dosierung aller beteiligten Komponenten sichergestellt, daß während der gesamten Dauer eines Versuchslaufs die am Beginn eingestellten Konzentrationen stabil blieben. Am Beginn eines

Versuchslaufs konnte es bis maximal 4 h ab der Aufgabe von Synthesegas dauern, bis alle angestrebten Konzentrationen (siehe Seite 36) erreicht waren. Mit Kenntnis des zugeführten Molenstroms und aller Konzentrationen am Reaktoreintritt (Meßstelle QIR 1 in Bild 7) und am Reaktoraustritt (Meßstelle QIR 2 im gleichen Bild) kann über eine einfache Mengenbilanz die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden, die in den folgenden Graphiken als Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse wiedergegeben wird. Die Stoffbilanz um den Reaktor und die Fehlerabschätzung zu diesen Messungen befindet sich im Anhang, Kapitel 6.1.

3.2.3 Versuchsplanung

Unter Berücksichtigung der bisher publizierten Daten zu der hier untersuchten Katalysatorfamilie ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ für die Methanolsynthese), insbesondere aber der Ergebnisse von Hölftje (12), der seine Arbeit zwar der Reaktionskinetik der CO_2 -Hydrierung zu Methanol an einem ähnlichen $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator widmete, aber auch zu Aussagen über den Wasserdampfpartialdruck als wichtigste Einflußgröße für die Deaktivierung kam, wurde ein zweigeteilter Versuchsplan für die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt.

Phase I : Qualitative Voruntersuchungen

Das Ziel ist hier, den Einfluß verschiedener Parameter (Partialdrücke in der Gasphase, Temperatur, Kupfergehalt des Katalysators) auf die Deaktivierung des Katalysators zu bestimmen. Über einen Zeitraum von 200 h ab Beginn des Zustroms von Synthesegas wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol gemessen. Hierbei werden die Temperatur und alle Partialdrücke während der gesamten Dauer eines Versuchslaufs konstant gehalten. Ausgehend von einem Versuch im sogenannten Referenzpunkt (siehe Seite 36) wurde in jedem neuen Versuch (mit einer neuen Katalysatorcharge) ein Parameter verändert, um durch Vergleich mit dem Referenzversuch den Einfluß jenes Parameters auf den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit *qualitativ* zu erfassen. Insbesondere wurde untersucht, ob der Wasserdampfpartialdruck in dem untersuchten Parameterbereich, der repräsentativ für eine hypothetische industrielle Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff sein soll, der die Alterung dominierende Parameter ist. In dieser ersten Phase wurden die physikalischen und chemischen Analysenmethoden der Katalysatoroberfläche erprobt (siehe Kapitel 3.3).

Phase II: Hauptuntersuchung des Einflusses des *wichtigsten* Parameters auf die Alterung

Der Partialdruck des wichtigsten Parameters, wie er sich in Phase I herausgestellt hat, wird über einen möglichst großen Bereich variiert, ebenso erstmals die Versuchsdauer, um so zu einer differenzierteren Darstellung des Alterungsprozesses zu gelangen. In dieser Phase

werden die aufwendigen Oberflächen-Analysenmethoden auf den gealterten Katalysator angewandt, um zu Aussagen über die mikroskopischen Vorgänge im Verlaufe des Alterungsprozesses zu gelangen (siehe Kap. 3.3).

3.2.4 Messungen in Phase I

Betrachtet man die Vorgänge beim Anfahren eines Versuchs mit einer neuen Katalysatorcharge, stellt man fest, daß die Aktivitätsabnahme bei $t < 50$ h sehr schnell ist, sich aber im Laufe der Zeit sehr verlangsamt. In Bild 9 wird ein typischer Verlauf der mit dem Anfangswert bei $t = 0$ normierten Reaktionsgeschwindigkeit r' zu Methanol über 200 h gezeigt. Nun ist es eine naheliegende Überlegung, bei der Beurteilung der Deaktivierung eines Katalysators eine zeitlich festgelegte "Einlaufphase" ab Aufgabe des Synthesegases abzuwarten; eine Phase, in der die Deaktivierungsrate (siehe S.26) besonders hoch ist, in der prinzipiell andere Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche ablaufen könnten als danach und die deshalb für die Untersuchung der Katalysatoralterung nicht berücksichtigt werden sollte. Mit einer Ausdehnung der Zeitskala von 200 h auf 2 Jahre (siehe Bild 10, die Kurve stammt von einem im industriellen Einsatz befindlichen $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für die Methanolsynthese (76)) kann man feststellen, ob die ersten 50-100 h bezüglich der Deaktivierungsrate wirklich eine besondere Phase sind und man die Festlegung einer Einlaufphase mit dem besonderen Verlauf Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 50-100 h begründen kann. Beim Vergleich der Kurven in Bild 9 und 10 stellt man *keine prinzipiellen Änderungen* am Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit fest. Daraus folgt, daß eine Einlaufphase mit der gleichen Begründung auf 100 h wie auf ein halbes Jahr festgelegt werden könnte und deshalb willkürlich erscheint. Bei der Bewertung der Ergebnisse wurde deshalb die Existenz einer Einlaufphase nicht berücksichtigt. Wenn es eine physikalisch begründbare "Einlaufphase" gibt, dann ist sie wahrscheinlich sehr kurz und im einem Zeitraum von Sekunden oder allenfalls Minuten abgeschlossen: Es wurde festgestellt, daß in den ersten Sekunden nach Aufgabe des Synthesegases auf den aktivierten Katalysator die Betttemperatur schnell um 5-6 K anstieg, sich aber im Zeitraum von ein oder zwei Minuten wieder normalisierte. Dieses Phänomen kann mit der anfänglichen Adsorption von Kohlendioxid auf der Katalysatoroberfläche und der Bildung der verschiedenen Übergangszustände, die mit einer teilweisen Oxidation der Cu-Oberfläche einhergeht (siehe Kapitel 2.2.2), erklärt werden. Da allgemein die Deaktivierungsrate des Katalysators, das heißt die (negative) Steigung der Kurve in Bild 9, in den ersten 100-200 h erheblich größer ist als in der Zeit danach, kann der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Deaktivierung in diesem Zeitraum besonders gut untersucht werden; denn je größer die Deaktivierungsrate ist, desto deutlicher werden auch die unterschiedlichen Wirkungen der Parameter auf die Alterungskurve sichtbar.

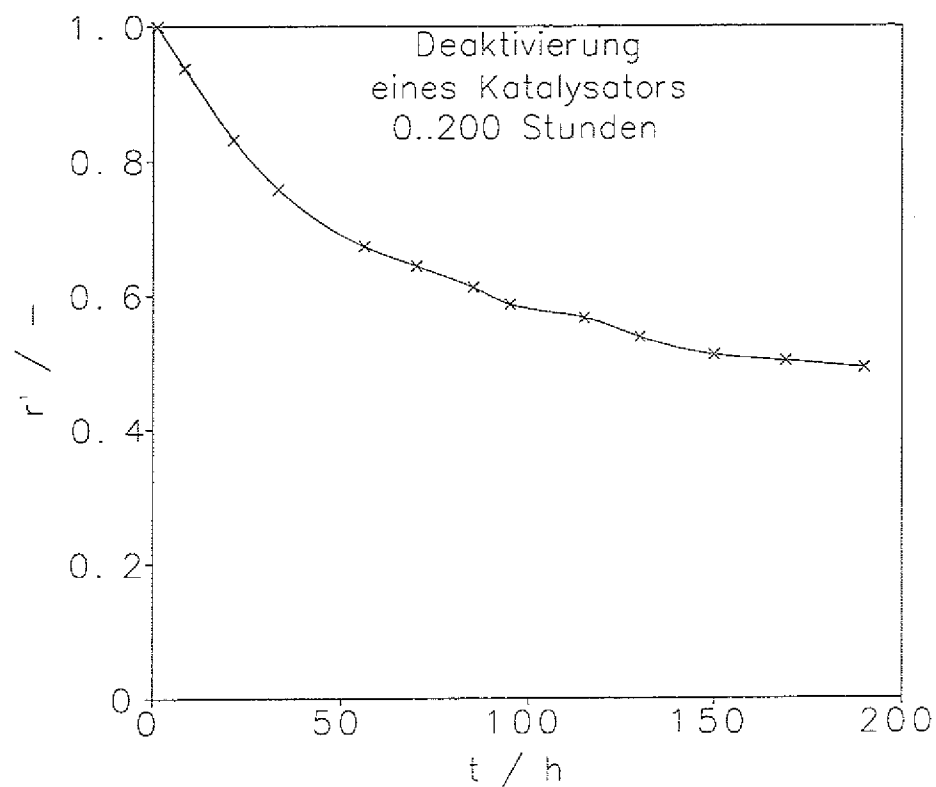


Bild 9: Typische Deaktivierungskurve für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator

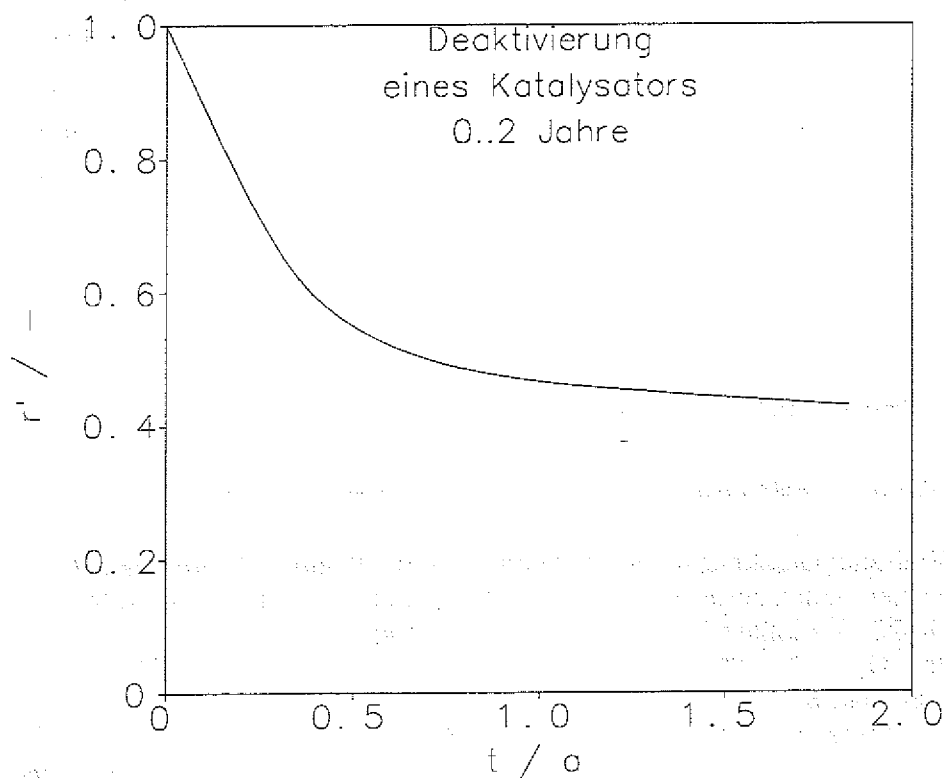


Bild 10: Deaktivierung eines industriellen Methanolsynthese-Katalysators (76)

3.2.4.1 Referenzpunkt für die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit in Phase I

Ausgehend von einem Referenzversuch wird jeweils ein Parameter verändert und der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit derjenigen im Referenzpunkt verglichen. Als Referenzpunkt wurde festgelegt:

Referenzversuch für Phase I

(zum Vergleich: Werte im Gleichgewicht sind mit einem " * " gekennzeichnet und wurden berechnet aus experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten aus Graaf et al. (10))

$T = 513 \text{ K}$	$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.6..0.7 \text{ bar}$	$(p^*_{\text{CH}_3\text{OH}}: 2.6 \text{ bar})$
$p = 50 \text{ bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.25 \text{ bar}$	$(p^*_{\text{H}_2\text{O}}: 3.4 \text{ bar})$
	$p_{\text{CO}} = 0.6..0.7 \text{ bar}$	$(p^*_{\text{CO}}: 0.8 \text{ bar})$
	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2} = 4/1$	

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol bei diesen Bedingungen über 200 h

Der Umsatz in der industriellen Methanolsynthese liegt typischerweise nahe dem Gleichgewichtsumsatz. Eine industrielle Katalysatorschüttung wird insofern bei allen Produktpartialdrücken zwischen 0 bar und dem entsprechenden Gleichgewichtspartialdruck betrieben, abhängig von der jeweiligen Höhe innerhalb der Schüttung eines Rohrreaktors, in der sich ein konkretes Pellet befindet. Der Wasserpartialdruck im Referenzpunkt entspricht ungefähr einem Drittel des Gleichgewichtspartialdrucks eines Einsatzgemisches aus 80% Wasserstoff und 20% Kohlendioxid bei 513 K und 50 bar. Er wurde in der ersten Variation auf ungefähr zwei Drittel des Gleichgewichtspartialdrucks erhöht. Insofern entsprechen die Versuchsbedingungen ungefähr den Bedingungen im mittleren Bereich eines industriellen Reaktors.

Variationen des Referenzversuches in Phase I:

- 1.: Erhöhung des Wasserpartialdruckes auf 2.25 bar (d.h. um Faktor 1.8); Versuch Nr. 4 und 16
- 2.: Erhöhung des Methanolpartialdruckes auf 1.25 bar (d.h. um Faktor 1.8); Versuch Nr. 5
- 3.: Erhöhung des Kohlenmonoxidpartialdruckes auf 1.6 bar (d.h. um Faktor 2.6); Versuch Nr. 6
- 4.: Erhöhung des H_2/CO_2 -Verhältnisses von 4/1 auf 12.3/1; Versuch Nr. 7
- 5.: Erhöhung des H_2/CO_2 -Verhältnisses auf 12.3/1 und des Kohlenmonoxidpartialdruckes auf 1.6 bar; Versuch Nr. 8
- 6.: Erniedrigung der Temperatur auf 493 K; Versuch Nr. 14
- 7.: Erniedrigung des Kupfergehalts des Katalysators von 52.5% auf 42.3%; Versuch Nr. 21

Der bei der Angabe der Reaktionsbedingungen in *Integralreaktoren* außerdem verwendete Parameter der Katalysatorbelastung (GHSV = "Gas Hourly Space Velocity"), das ist der

Volumenstrom des Einsatzgases in Normkubikmeter geteilt durch das Volumen der Katalysatorschüttung, ist in einem *Differentialreaktor* nicht relevant. Im gradientenfreien Differentialreaktor ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von den Partialdrücken und der Temperatur abhängig, nicht von der Katalysatorbelastung.

Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse von Phase I wiedergegeben. Aufgetragen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ über der Zeit t .

3.2.4.2 Partialdruckvariation

In Bild 11 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit über der Zeit für die ersten fünf Variationen des Referenzpunktes angegeben. Auffällig ist zunächst der große Unterschied der Kurven für erhöhten Wasserpartialdruck (Symbol +, Versuche 4 und 16) im Vergleich zu den anderen Kurven, die in einem engen Bereich zusammenliegen. Der qualitativ unterschiedliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit für erhöhten Wasserpartialdruck läßt sich nicht allein durch die reaktionkinetisch hemmende Wirkung des Wassers erklären; die Kurve wäre dann nur um einen bestimmten Faktor parallel nach unten verschoben. In den ersten 50 Stunden fällt die Reaktionsgeschwindigkeit für erhöhten Wasserpartialdruck stärker ab als bei allen anderen Kurven. Dies ist ein Hinweis auf einen verstärkten Alterungsvorgang auf dem Katalysator. Auffällig ist weiterhin, daß die große anfängliche Alterungsrate für Versuche 4 und 16 sich zeitlich nicht fortsetzt, sondern daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach ungefähr 100 h auf sehr niedrigem Niveau mit einer nur noch schwach ausgeprägten Neigung stabilisiert. Der Unterschied zwischen Versuch 4 und 16 ist wahrscheinlich entstanden durch anfängliche Instabilitäten beim Wasserpartialdruck in den ersten 10 h. Die Reproduktion der Meßergebnisse gelang wesentlich besser in Phase II (siehe Seite 45). Bei erhöhtem Methanolpartialdruck zeigt sich eine geringere Neigung der Alterungskurve als bei den anderen Versuchen, ein Hinweis auf eine eventuell die Deaktivierung geringfügig verzögernde Wirkung des Methanols.

Um nun die beiden Wirkungen des Wassers, denjenigen der kinetischen Hemmung und denjenigen der Verstärkung der Alterung, zu separieren, wurde durch Veränderung der Wasserkonzentration *während* zweier Versuchsläufe versucht, eine "kinetisch bereinigte" Reaktionsgeschwindigkeit für Katalysatorchargen unterschiedlicher Vorgeschichte zu bestimmen. "Kinetisch bereinigt" soll bedeuten, daß die Bedingungen während der Messung, insbesondere die Partialdrücke, gleich sind, aber die zu vergleichenden Katalysatorchargen eine unterschiedliche (Alterungs-) Vorgeschichte haben. Die Ergebnisse sind in Bild 12 wiedergegeben.

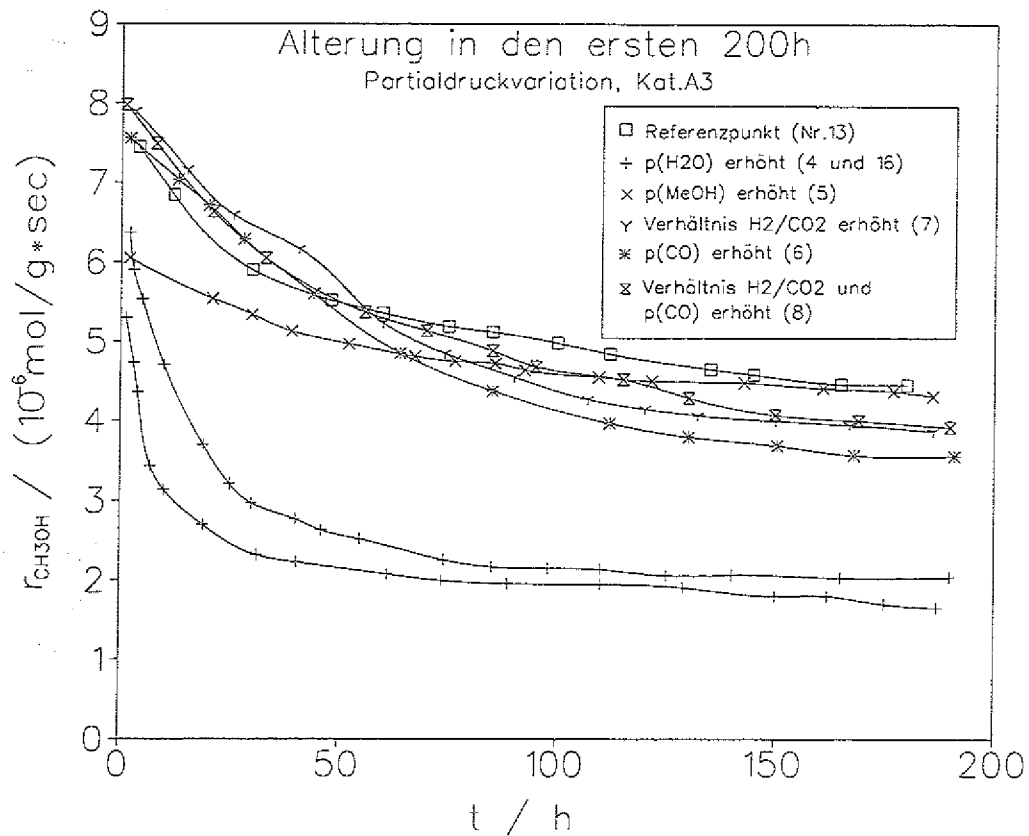


Bild 11: Alterungskurven für die Partialdruckvariation in Phase I

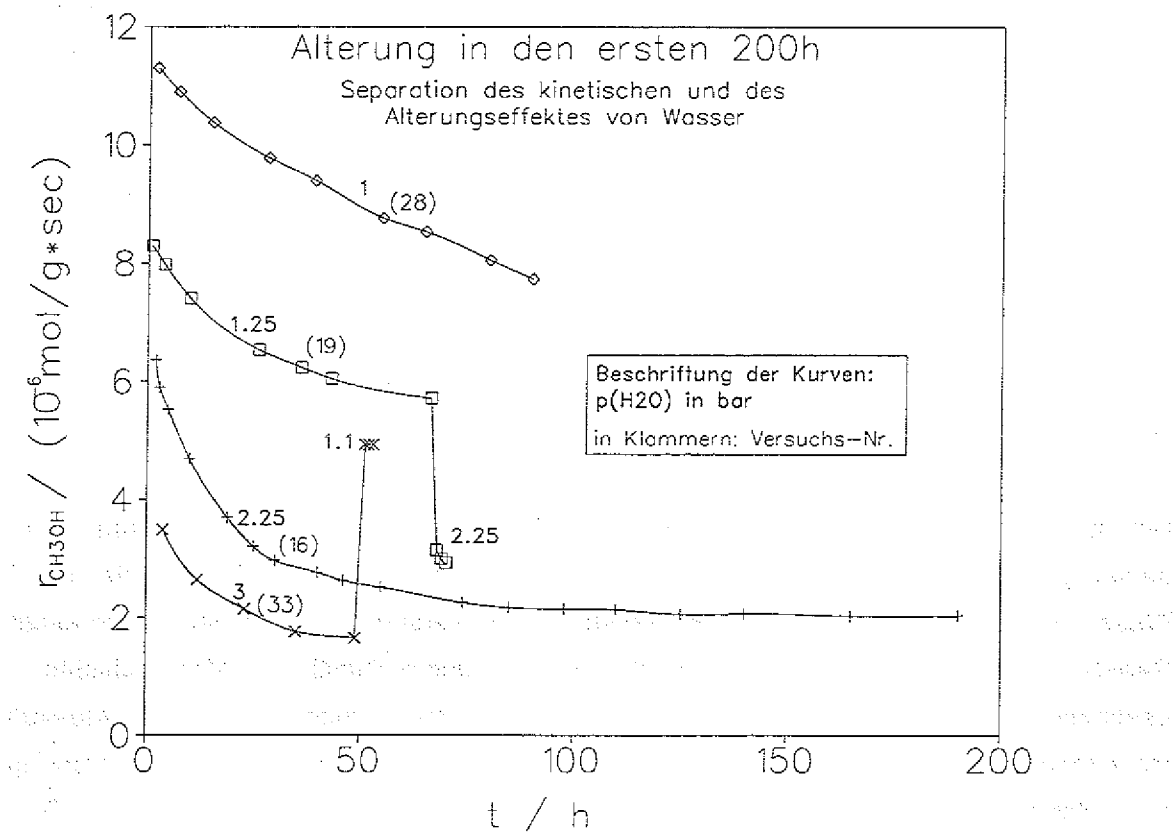


Bild 12: Nachweis der Alterung des Katalysators bei erhöhtem Wasserpartialdruck

Bei zwei Versuchsläufen, Nr. 19 und 33, wurde der Wasserpartialdruck nach einer gewissen Standzeit auf Werte erhöht beziehungsweise erniedrigt, die bei den Vergleichsversuchen (Nr.16 und 28) schon seit Beginn eingestellt waren. Die beiden einzelnen Meßpunkte am Ende von Versuch 19 und 33 wurden aufgenommen, sobald sich der neue Wasserpartialdruck (2.25 bar bei Nr.19 und 1.1 bar bei Nr.33) stabilisiert hatte. Dies war in beiden Fällen nach etwa 2 Stunden der Fall.

Das Ziel war, den *momentanen* Aktivitätszustand des Katalysators bei einem *veränderten* Wasserpartialdruck zu erhalten. Katalysator Nr.33 zeigte (nach 50 Stunden mit 3 bar Wasserpartialdruck) bei eingestellten 1.1 bar eine Reaktionsgeschwindigkeit von ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ mol/(g·sec). 7.5 bis $8 \cdot 10^{-6}$ mol/(g·sec) wären erwartet worden für eine Charge, die *von Beginn an* mit 1.1 bar belastet worden wäre. Diese Differenz ist ein Maß für den Alterungsunterschied, der in 50 Stunden durch die Differenz des Wasserpartialdrucks zwischen 1.1 auf 3 bar eintritt.

Das zu Nr.33 komplementäre Experiment wurde auch durchgeführt: In Versuch Nr.19 wurde der Wasserpartialdruck (nach 65 Stunden bei 1.25 bar) auf 2.25 bar erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeit fiel erwartungsgemäß stark ab, erreichte aber nicht ganz den niedrigeren Wert von Versuch Nr.16, der von Anfang an mit 2.25 bar betrieben wurde. Dies bedeutet, daß der Katalysator Nr.16 auf Grund des *höheren Wasserpartialdrucks stärker gealtert* ist als derjenige von Versuch Nr.19. Mit diesem Experiment wird das Ergebnis von Versuch Nr.33 bestätigt, wonach ein erhöhter Wasserpartialdruck eine verstärkte Alterung verursacht. Es fiel auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach *Erniedrigung* des Wasserpartialdrucks in Versuch Nr.33 stabil blieb, was durch die drei Meßpunkte nach Erniedrigung des Wasserpartialdrucks angedeutet ist. Nach *Erhöhung* des Wasserpartialdrucks in Versuch Nr.19 fiel die Reaktionsgeschwindigkeit aber bei einem stabilen Wasserpartialdruck von 2.25 bar weiter ab, wie es die eng zusammenliegenden Meßpunkte am Ende dieses Versuches in Bild 12 andeuten: Die verstärkte Alterung durch Wasser setzte ein.

In dem untersuchten Parameterbereich hat der Wasserpartialdruck den größten Einfluß auf die Alterung. Alle anderen Partialdrücke spielen eine untergeordnete Rolle, wobei die Vermutung naheliegt, daß die Komponente Methanol auf Grund des Verlaufs der Kurve Nr.5 eine eher hemmende Wirkung auf die Alterung hat.

3.2.4.4 Temperaturvariation

Um auch bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Alterung zu einem qualitativen Ergebnis zu kommen, wurde ein Versuch mit einer um 20 K erniedrigten

Reaktionstemperatur unternommen. Offensichtlich hat die Absenkung der Temperatur um 20 K keine meßbare Verringerung der Deaktivierung zur Folge, denn die Kurve für Versuch 17 in Bild 13 ist sehr ähnlich der auf 493 K kinetisch korrigierten Kurve von Versuch 13, der bei 513 K ausgeführt wurde. Zur Korrektur wurde die von Hölte (12) berechnete Aktivierungsenergie der Methanolreaktion verwendet (siehe S.27). Die geringe Abweichung durch einen etwas steileren Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei Versuch 17 wird als nicht signifikant bewertet, zumal es schwer vorstellbar ist, daß eine *Erniedrigung* der Temperatur eine *Verstärkung* der Alterung bewirken sollte. Vielmehr wird in der heterogenen Katalyse generell der gegenteilige Effekt beobachtet, also eine Verminderung der Alterung bei verringerter Temperatur. Der Temperatureinfluß auf die Deaktivierung ist also innerhalb des Parameterbereichs der industriellen Methanolsynthese erheblich schwächer als der Einfluß des Wasserpartialdrucks.

3.2.4.4 Variation des Kupfergehalts

Ein möglicher Einfluß des Kupfergehalts auf die Deaktivierungskurve wurde auch untersucht. Der Gehalt an Kupfer im Katalysator beeinflusst eventuell über die Abstände der Kupferkristallite voneinander die Sintergeschwindigkeit. Der Standardkatalysator für die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen enthält 52.5 Gewichtsprozent Kupfer, der Rest verteilt sich auf ZnO und Al_2O_3 . Ein Katalysator gleichen Typs, aber mit 42.3 Gewichtsprozent Kupfer, wurde einem Vergleichstest unterzogen, dessen Ergebnis in Bild 14 dargestellt ist. Der Unterschied beider Kurven ist nur minimal und nicht signifikant. Somit beeinflusst der Kupfergehalt in dem für Methanolsynthese-Katalysatoren interessanten Konzentrationsbereich den Alterungsvorgang nur unwesentlich. In Bild 14 ist außerdem der Testversuch für den inneren Diffusionswiderstand widergegeben. Die Diskussion zum Porendiffusionswiderstand befindet sich auf Seite 31.

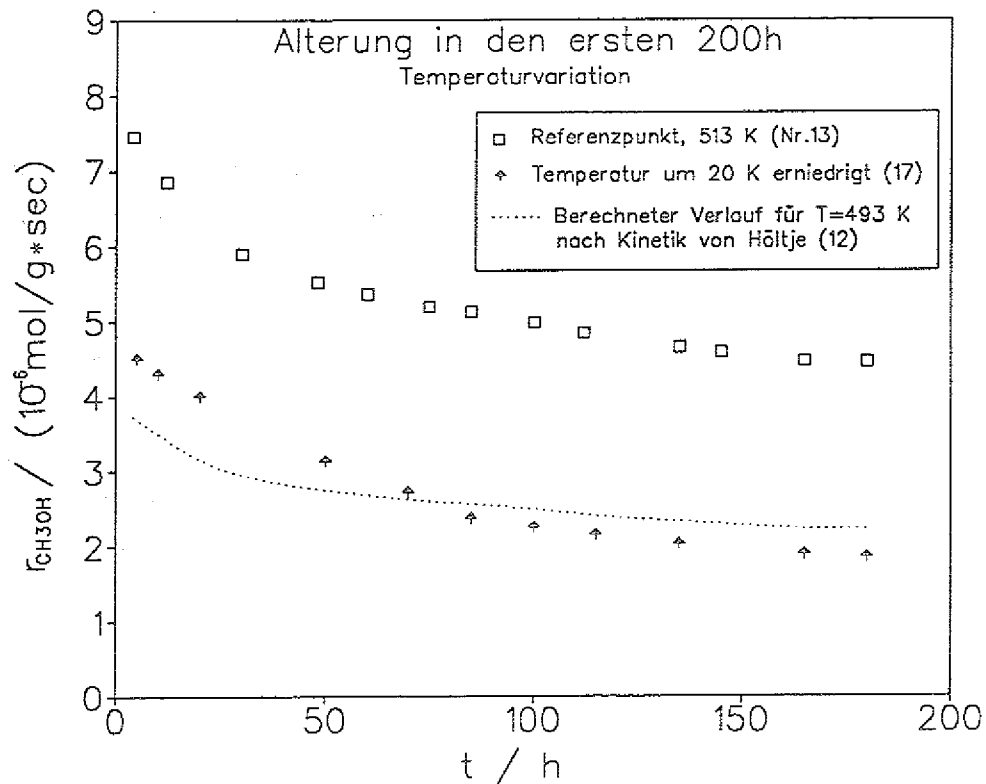


Bild13: Alterungskurve für die Temperaturvariation in Phase I

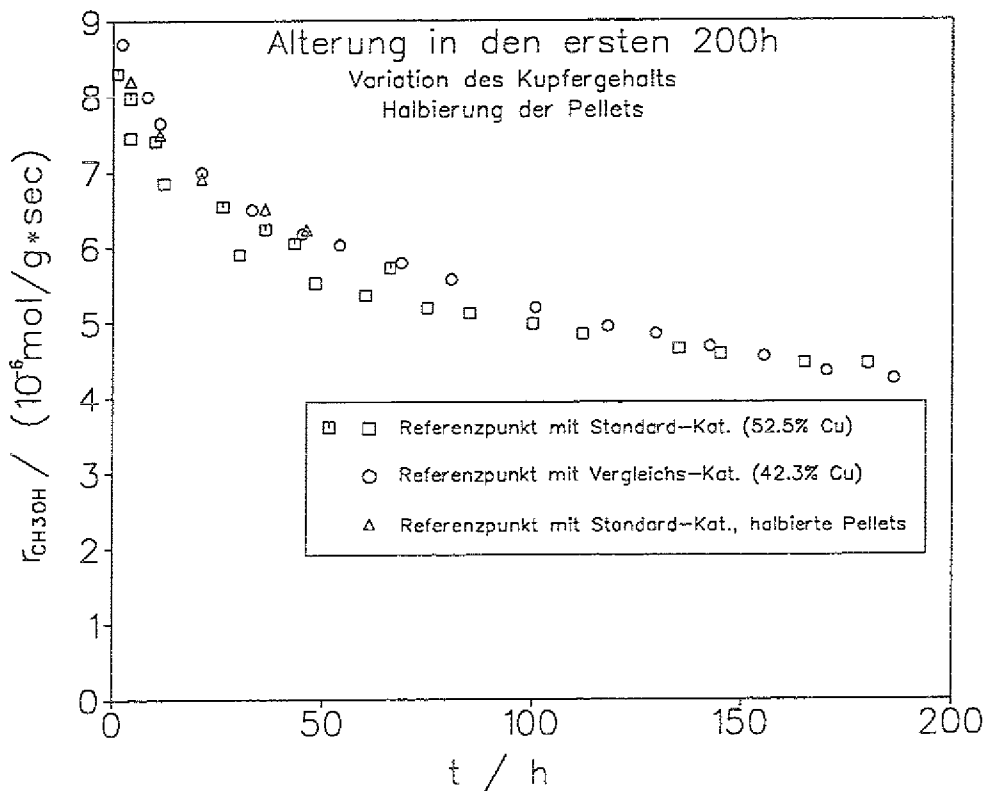


Bild 14: Alterung bei Variation des Kupfergehalts sowie Testversuch mit halbierten Pellets zur Untersuchung des Einflusses der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit

3.2.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse in Phase I

In der ersten, qualitativen Phase der Untersuchungen erwies sich, daß von den untersuchten Parametern der Wasserpartialdruck den weitaus größten Einfluß auf die Katalysatoralterung hat. Die negative Steigung der Methanol-Reaktionsgeschwindigkeit über der Zeit wich bei dem Versuch mit erhöhtem Wasserpartialdruck im Vergleich zu allen anderen Parametervariationen am stärksten von der Steigung der Vergleichskurve im Referenzpunkt ab. Die Wirkung des Wasserpartialdrucks ist eine zweifache: Zu dem reaktionskinetisch hemmenden Effekt des Wassers kommt der Alterungseffekt hinzu. Alle anderen Partialdrücke haben in dem untersuchten Bereich eine geringe oder keine Wirkung auf die Katalysatoralterung. Eine Temperaturabsenkung um 20 K sowie eine Erniedrigung des Kupfergehalts des Katalysators von 52.5% auf 42.3% ergab keine signifikante Änderung der Alterungskurve.

3.2.5 Messungen in Phase II

In Phase II wurde der Einfluß des Partialdrucks des Wassers, der in Phase I als wesentlicher Alterungsparameter verifiziert wurde, differenzierter untersucht. Die in dieser Phase durchgeführten Versuche dienten vor allem der Präparation von Katalysatorproben stark unterschiedlichen Alterungszustands für die Messungen der Kupfer- und Gesamtoberfläche des Katalysators, der XPS-Analyse der Oberfläche sowie der Ramanspektroskopie. Eine möglichst große Spreizung des Wasserpartialdrucks war das Ziel.

Es wurden drei Wasserpartialdrücke eingestellt: 1, 1.5 und 3 bar. Sowohl bei 1 bar als auch bei 3 bar stößt man an experimentelle Grenzen. Dies soll kurz erläutert werden: Ein geringer Umsatz und damit ein geringer Wasserpartialdruck läßt sich im Differentialkreislaufreaktor zum einen durch einen hohen Zustrom von Einsatzgas mit einem entsprechenden Verdünnungseffekt erreichen. Allerdings ist die Rührerdrehzahl, über deren Erhöhung sich die Gradientenfreiheit bezüglich der Konzentrationen bei erhöhtem Einsatzgasstrom wiederherstellen läßt, apparativ auf 1500 U/min im Dauerbetrieb begrenzt. Auch eine geringe Katalysatormenge verringert den Umsatz des Differentialkreislaufreaktors, allerdings war eine Menge von 5 g mindestens notwendig wegen der verschiedenen nachfolgenden Oberflächenanalysenmethoden. Für die Versuche bei 1 bar Wasserpartialdruck wurden deshalb 5 g Katalysator (im Gegensatz zu sonst üblichen 10 g) eingewogen. Das Analysensystem, das in dieser Arbeit aus einem Massenspektrometer mit beheizten Zuleitungen besteht, ist konstruktiv eigentlich nicht für eine komplette *innere* Beheizung ausgelegt, die bei der Messung hoher Wasserkonzentrationen (3 bar Wasserpartialdruck entsprechen bei 50 bar Reaktionsdruck 6 mol-% Wasser) aber erforderlich wird. Eine komplette innere Beheizung mußte nachträglich angebracht werden. 3 bar Wasserpartialdruck waren die oberste Grenze für die Erreichung von stabilen Meßwerten für die Wasserkonzentration.

In Bild 15 sind die Versuchsläufe der Phase II in halblogarithmischer Auftragung wiedergegeben. Zu jedem eingestellten Wasserpartialdruck wurden drei Experimente mit jeweils 50, 100 und 250 Stunden Standzeit, bei dem höchsten Wasserpartialdruck von 3 bar auch ein Versuch mit 400 Stunden Standzeit durchgeführt. Falls der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit über der Zeit einem exponentiellen Gesetz der Form

$$r = c_1 \cdot \exp(-c_2 \cdot t) \quad (8)$$

folgen würde, müßten sich in Bild 15 auf Grund der halblogarithmischen Auftragung Geraden ergeben, was offensichtlich nur bei dem kleinsten Wasserpartialdruck und $t < 100$ h der Fall ist. Daraus folgt, daß die Deaktivierung des Katalysators nur im Zustand sehr geringer

Alterung dem exponentiellen Gesetz folgt und bei zunehmender Alterung ab etwa $t > 200..300$ h, wie aus Bild 15 ersichtlich, einen Sättigungsbereich erreicht, in dem die Deaktivierungsrate bei schon weit fortgeschrittener Alterung sehr gering wird.

Außerdem wird deutlich, daß die Wirkung einer Erhöhung des Wasserpartialdrucks nicht allein die einer reaktionskinetischen Hemmung ist und deshalb mit einem reaktionskinetischen Ansatz nach Gleichung

$$r = f_1(T, p_1, \dots, p_{H_2O}, \dots, p_n) \quad (9)$$

nicht vollständig beschrieben werden kann. Wenn die Wirkung des Wasserdampfes eine rein **kinetische** wäre, käme es durch eine Partialdruckänderung einer an der Reaktion beteiligten Komponente ($p_1 \rightarrow p_1'$) nur zu einer Parallelverschiebung der Reaktionsgeschwindigkeitskurve um den konstanten Faktor z :

$$z = f_1(T, p_1', \dots, p_n) / f_1(T, p_1, \dots, p_n) \quad (10)$$

Dies ist in Bild 15 offensichtlich nicht der Fall. Die **deaktivierende** Wirkung von Wasser, die seiner kinetischen Wirkung überlagert ist, wird, wie in Kapitel 3.1 zur mathematischen Behandlung von Deaktivierungsvorgängen beschrieben, nach dem Ansatz der separierbaren Kinetik durch den Faktor a (a ="Aktivität"; $0 < a < 1$) repräsentiert:

$$r = a \cdot f_1(T, p_1, \dots, p_{H_2O}, \dots, p_n) \quad (11)$$

$$-(da/dt) = f_2(T, p_1, \dots, p_{H_2O}, \dots, p_n) \quad (12)$$

Höltje hat in seiner Arbeit (12) für einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator, der das gleiche Cu/Zn-Verhältnis besaß wie der in dieser Arbeit verwendete Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator, im Rahmen der Erstellung seines reaktionskinetischen Modells (=Funktion f_1) die **kinetische** Wirkung des Wasserpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Er begann seine Messungen nach einer von ihm so bezeichneten "Einlaufphase" der Katalysatorcharge, die abgeschlossen war, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei 493 K, 50 bar Gesamtdruck, einem H₂/CO₂-Verhältnis von 4/1 und 0.5 bar Wasserpartialdruck innerhalb eines Meßtages nur noch um weniger als 2% veränderte; dies war nach ungefähr 150 h der Fall. Die von ihm erstellte Kinetik gilt also für den Katalysator in einem relativ "frischen", das heißt nur schwach deaktivierten Zustand.

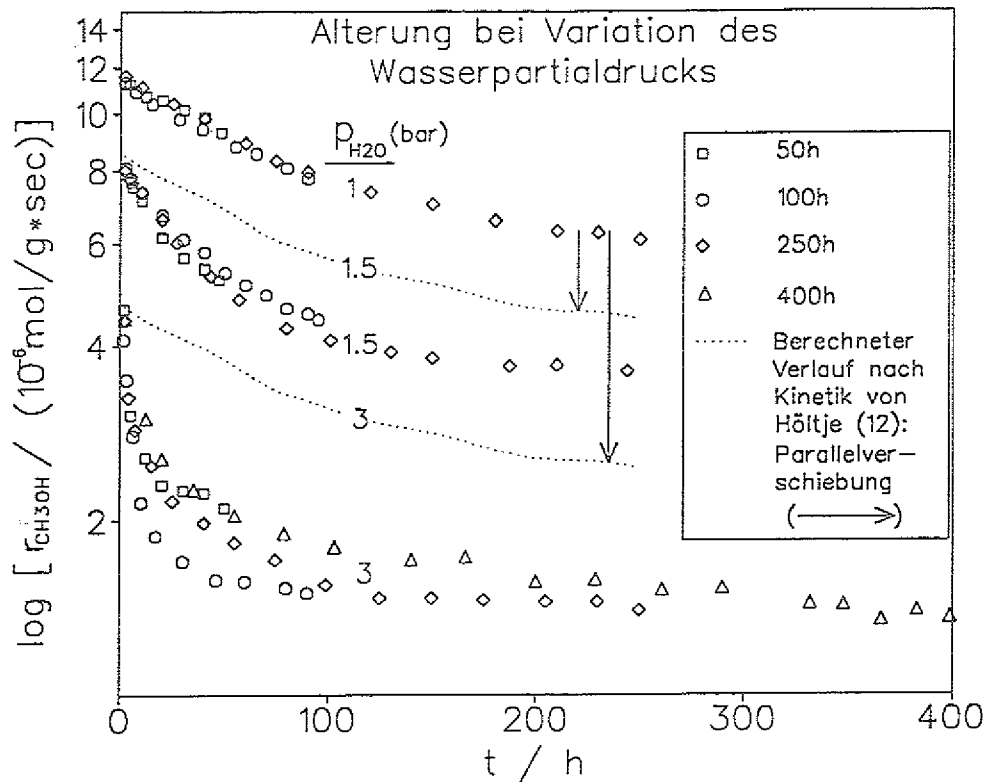


Bild 15: Alterungskurven für Zeit- und Wasserpartialdruckvariation, Phase II

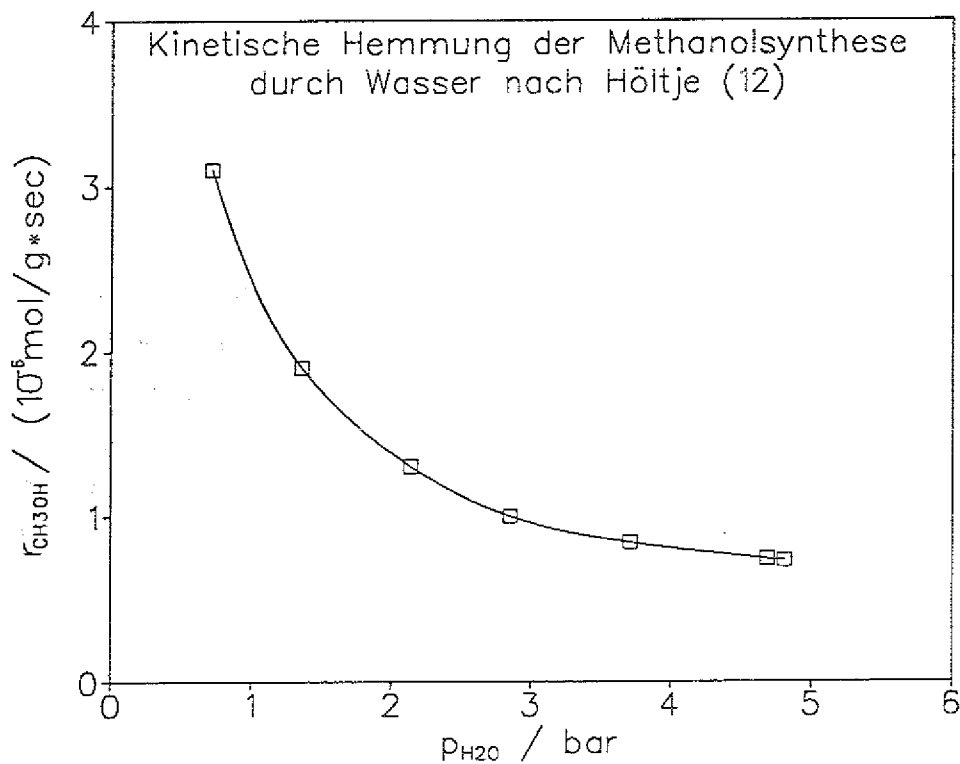


Bild 15a: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserpartialdruck nach Höltje (12) für einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in Zustand geringer Alterung

Läßt man aber den Ansatz der separierbaren Kinetik (siehe Kapitel 3.1, Seite 26) als Hypothese gelten, folgt, daß die Reaktionskinetik von Höltje nicht vom Alterungszustand abhängt, daß also f_1 und a unabhängig voneinander sind.

In Bild 15 wurde versucht, den kinetischen Einfluß von Wasser von dem deaktivierenden Einfluß des Wassers zu trennen. An Hand der entsprechenden Meßergebnisse von Höltje, die in Bild 15a wiedergegeben sind, wurde der Faktor z bestimmt, um den sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung des Wasserpartialdrucks von 1 auf 1.5 bar und von 1 auf 3 bar *allein auf Grund der Reaktionskinetik von Höltje* erniedrigen würde. Um diese Faktoren wurde die gemessene Kurve bei 1 bar und 250 h in Bild 15 parallel verschoben, im ersten Falle um Faktor 1.37, im zweiten Falle um 2.48. Der Vergleich dieser berechneten Kurven mit den gemessenen für gleichen Wasserpartialdruck in Bild 15 läßt zwei Schlüsse zu:

a) Offensichtlich wird durch die Meßergebnisse von Höltje (12) der *kinetische* Einfluß des Wassers bei einem nur wenig deaktivierten Katalysator gut beschrieben; gemessene und berechnete Verläufe stimmen bei $t = 0$ näherungsweise überein.

b) Wasser verstärkt die Alterung des Katalysators. Für $t < 0$ kommt es zu einer zunächst stark zunehmenden Differenz der gemessenen und der berechneten Verläufe, die nur auf den erhöhten Wasserpartialdruck zurückgeführt werden kann. Bei großen Zeiten ($t > 150$ h) wird diese Differenz aber tendenziell wieder etwas kleiner. Es ist aber dem Verlauf der Kurven gemäß zu vermuten, daß es auch bei sehr großen Standzeiten ($t \gg 400$ h), die im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich waren, bei einer meßbaren Differenz bleibt.

Bemerkenswert ist die Stabilisierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Standzeiten, besonders bei hohem Wasserpartialdruck, allerdings auf sehr niedrigem Niveau. Die wasserverstärkte Deaktivierung des Katalysators ist ein Phänomen, das sich offensichtlich primär innerhalb der ersten 200-300 h Standzeit bei hoher Wasserbelastung ereignet; und zwar in einem Ausmaß, das einem Einsatz des Katalysators in einer technischen Synthese sehr abträglich wäre. Je höher der Wasserpartialdruck ist, desto eher erreicht die Deaktivierung des Katalysators eine Sättigung, in dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf niedrigem, vom Wasserpartialdruck abhängigen Niveau stabilisiert.

3.3 Physikalische Oberflächenanalysen am Katalysator

Nach der Messung der Alterung sollen in diesem Kapitel nun Aussagen über die Ursachen der Alterung getroffen werden. Hierzu wurden verschiedene physikalische und chemische Oberflächenanalysenverfahren auf den gealterten Katalysator angewendet, um die Alterung mit Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche zu korrelieren. Die Größe der Oberfläche wurde physikalisch vermessen und die Cu-Kristallitgröße bestimmt. Dies ist zur Beurteilung von Sintervorgängen unerlässlich. Weiterhin wurde mit zwei oberflächensensitiven Meßverfahren, Röntgenphotoelektronenspektrometrie (XPS) und oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS), die Chemie der Oberfläche in Abhängigkeit vom Alterungszustand charakterisiert. Bei diesen beiden Methoden wird die Oberfläche mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt und die "Antwort" des Materials auf diese Erregung, die Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung zuläßt, als Energiespektrum aufgenommen. Die beiden Methoden unterscheiden sich vor allem durch die unterschiedliche Energie der auf der Probe auftreffenden Strahlungsquanten und deshalb durch die in der Festkörperprobe erzeugten Anregungszustände. Dies wird in den Kapiteln 3.4 und 3.5 näher erläutert.

Um den Katalysator, der im aktivierten Zustand, das heißt nach der Reduktion, sehr empfindlich ist für eine Oxidation durch Luftsauerstoff, unter Luftabschluß aus dem Reaktor ausbauen zu können, wurde nach jedem Versuchslauf folgendes Verfahren angewendet: Nach Abschaltung der Heizung und Abkühlung des Reaktors auf ca. 390 K wurde der Gaszustrom von Synthesegas (H_2 und CO_2) auf Argon umgestellt und der Reaktor bei geringem Argonstrom mit Hexan geflutet. Hexan wird als Inertflüssigkeit im "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (77) empfohlen. Der Ausbau der Katalysatorcharge aus dem Reaktoreinsatz geschah unter dem Schutz von Hexan, ebenso die Lagerung des ausgebauten Katalysators in Glasflaschen bis zur Durchführung der Oberflächenuntersuchungen. Die Verwendbarkeit von Hexan als Inertmedium zur kurzzeitigen Lagerung von Katalysatorproben wurde in Lagerungsversuchen überprüft, deren Ergebnisse in Kapitel 3.4.1 auf Seite 54 erläutert werden.

3.3.1 Messung der spezifischen Kupfer- und der Matrix-Oberfläche

In Bild 16 sind die Ergebnisse der Kupferoberflächenbestimmung mittels N_2O -Titration im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende des jeweiligen Versuchslaufs wiedergegeben. Jeder Meßpunkt entspricht einer neuen Katalysatorcharge. Bei der N_2O -Titration wird eine Probe des präparierten Katalysators mit Wasserstoff bei 523 K vollkommen reduziert und mit N_2O -Pulsen so lange oxidiert, bis kein N_2O mehr verbraucht

wird. Dann ist die Oxidation des Kupfers zu Cu_2O abgeschlossen. Mit der Menge an verbrauchtem Lachgas und dem Platzbedarf eines Cu-Atoms ($6.85 \text{ \AA}^2$) lässt sich die Cu-Oberfläche berechnen.

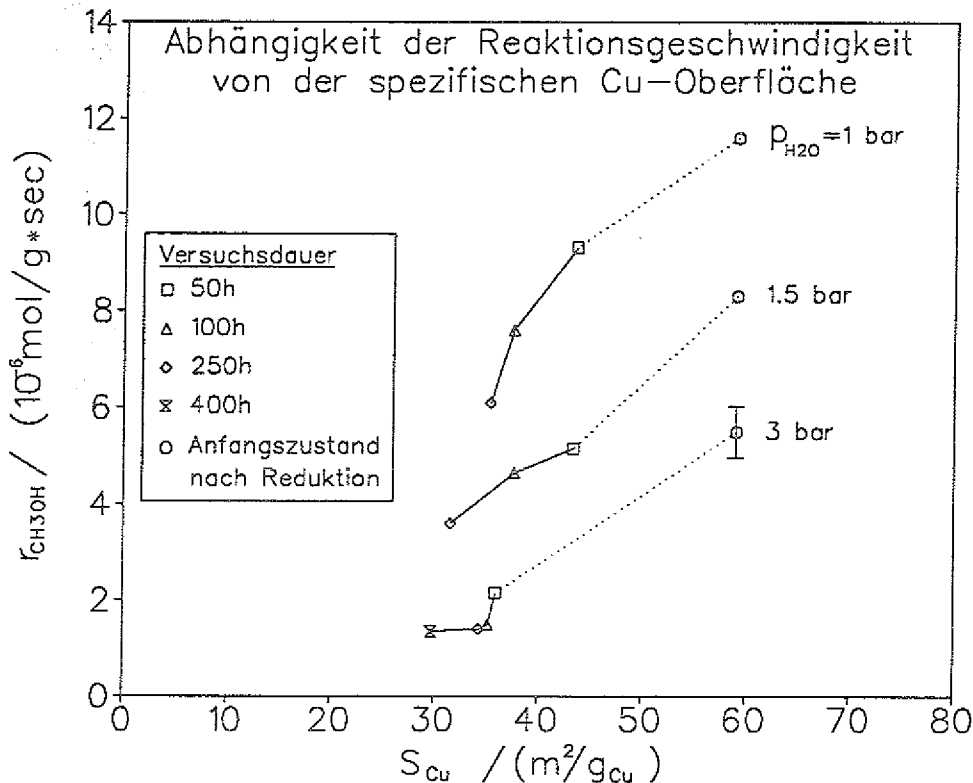


Bild 16: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der spezifischen Cu-Oberfläche S_{Cu} bezogen auf die Masse des Kupfers

Die Gesamtoberfläche des Katalysators wird über die Bestimmung der N_2 -Adsorptionsisotherme bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gemessen. Durch Anpassung der Modellisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Isotherme) mit zwei Parametern an das Meßergebnis kann die Stoffmenge einer Stickstoff-Monolage auf der Katalysatoroberfläche berechnet werden. Mit der Dichte von flüssigem Stickstoff und dem Platzbedarf eines N_2 -Moleküls ($16 \text{ \AA}^2$) bekommt man dann die Gesamtoberfläche des Katalysators.

Es gibt einige Autoren (47,51,61,78-80), die eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Methanol-Reaktionsgeschwindigkeit von der spezifischen Kupferoberfläche von Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren gemessen haben. Daraus wird hauptsächlich von Chinchin et al. (51) und Waugh (52) die Hypothese abgeleitet, daß es die metallische Kupferoberfläche allein ist, die die Methanolsynthese katalysiert, und daß die Katalysatormatrix aus ZnO/ Al_2O_3 keinen direkten Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften des Systems hat. Dieser Hypothese widerspricht Klier et al. (33) und Sheffer et al. (81,82), die durch ZnO beziehungsweise durch Alkalimetallzusätze *strukturell stabilisierte* Cu^+ -Ionen für die aktiven

Zentren halten. Ponc (83) findet, daß bei Verwendung von chemisch reinem Kupfer und SiO_2 für die Herstellung von Katalysatoren mit derselben Cu-Kristallitgröße wie aktive Cu/ZnO-Katalysatoren eine Methanolsynthese-Reaktion überhaupt nicht zu beobachten ist, was ebenfalls der Hypothese von Chinch und Waugh (51,52) widerspricht und für die Existenz der aktiven Zentren in Form von Cu^+ stabilisiert auf ZnO spricht.

Eine Proportionalität der Cu-Oberfläche mit der Reaktionsgeschwindigkeit scheint bei konstantem Wasserpartialdruck in Bild 16 nur näherungsweise gegeben. Die negative Krümmung der Kurve bei den Meßreihen für 1 und 1.5 bar Wasserpartialdruck und die offensichtlich positive Krümmung bei 3 bar Wasserpartialdruck deutet darauf hin, daß nicht allein der Verlust der Kupferoberfläche für die Aktivitätsabnahme verantwortlich ist, sondern daß **noch andere Alterungsmechanismen**, die das Ziel der weiterführenden Oberflächenuntersuchungen in den folgenden Kapiteln sind, das Anwachsen der Kupferkristallite überlagern. Offensichtlich ist die Vorstellung, daß allein die Größe der Kupferoberfläche schon ein Maß für die Aktivität eines Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysators ist, eine nur näherungsweise zutreffende Hypothese. **Die aktiven Zentren liegen wahrscheinlich auf der Kupferoberfläche, bauen sich aber nicht streng proportional zur Größe der Kupferoberfläche ab.** Bei beginnender Alterung vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit schneller, als es bei exakter Proportionalität zur Kupferoberfläche zu erwarten wäre (negative Krümmung der Kurven für 1 und 1.5 bar Wasserpartialdruck in Bild 16), während im Bereich fortgeschrittener Alterung (hohe Standzeiten, 3 bar Wasserpartialdruck) die Reaktionsgeschwindigkeit trotz fortgesetztem Sintern kaum noch abnimmt.

Um den Einfluß des Wasserpartialdrucks auf das Sintern zu bewerten, wurde in Bild 17 der zeitliche Verlauf der Kupferoberfläche bezogen auf die Kupfermasse aufgetragen. Ein höherer Wasserpartialdruck führt zu deutlich kleineren Kupferoberflächen, allerdings scheint sich der Unterschied der Kupferoberflächen, der bei einer Verdopplung des Wasserpartialdrucks von 1.5 auf 3 bar bei 50 h Versuchszeit ca. 20% beträgt, bei größeren Standzeiten des Katalysators wieder zu verkleinern. Nach 100 h bei 1 bar Wasserpartialdruck hat der Katalysator ein Drittel seiner Kupferoberfläche verloren, nach 400 h bei 3 bar Wasserpartialdruck etwa die Hälfte. Diese starke Sinterung bedeutet, daß der untersuchte Katalysator für eine technische Methanolsynthese aus CO_2 ungeeignet erscheint. Ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit stabilisiert sich die Kupferoberfläche nach einer Phase der starken Abnahme in den ersten 200 h Standzeiten; die für die Methanolsynthese aus CO_2 so abträgliche starke Deaktivierung und Sinterung des Katalysators erfolgt zum großen Teil schon in den ersten 200-300 h. In Bild 17a ist die Veränderung der Gesamtoberfläche bezogen auf die gesamte Katalysatormasse mit zunehmender Alterung wiedergegeben. Die Werte schwanken stark, gleichwohl läßt sich keine Tendenz zu einem großen Verlust an Gesamtoberfläche im Zuge der Wasserbelastung erkennen.

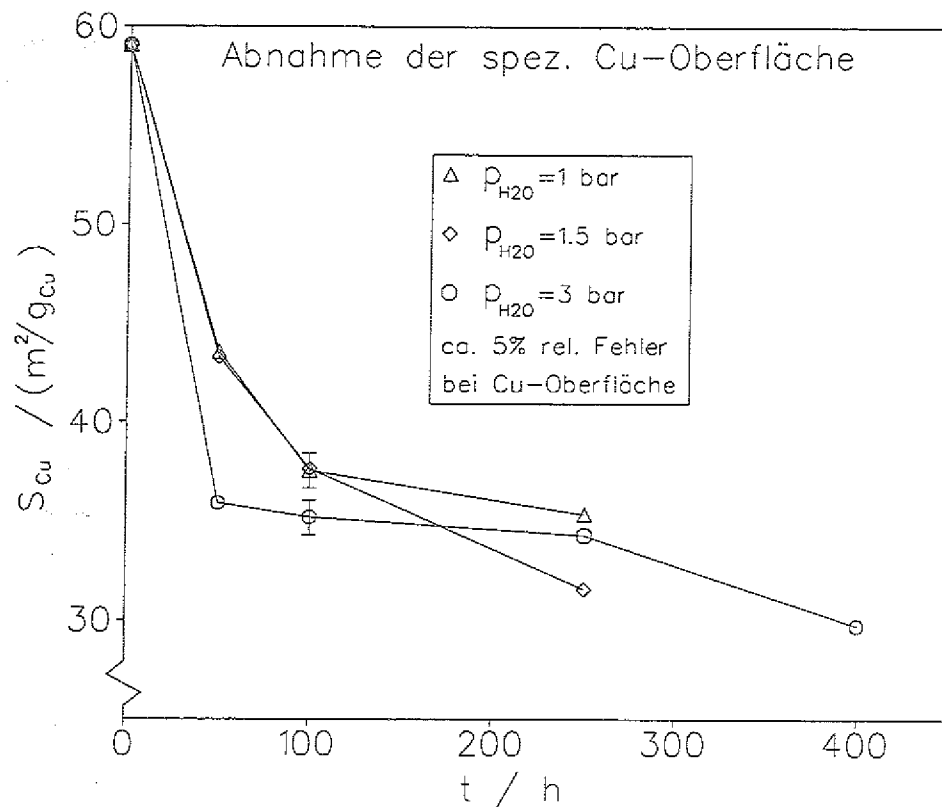


Bild 17: Veränderung der Kupferoberfläche S_{Cu} mit der Zeit

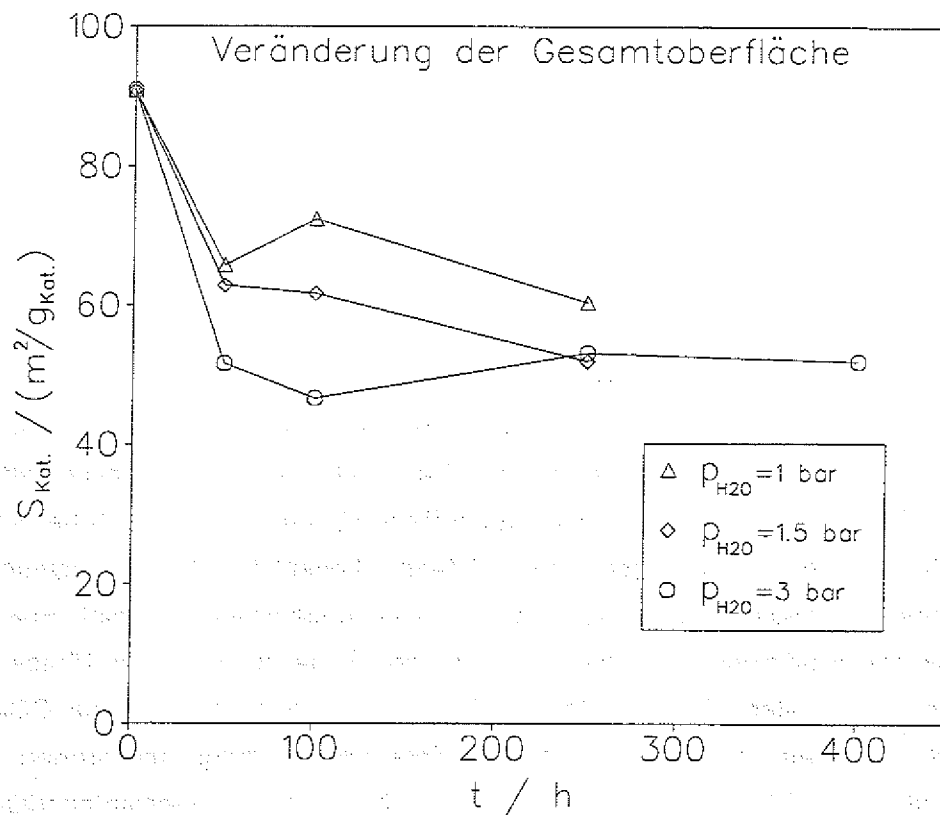


Bild 17a: Veränderung der Gesamtoberfläche $S_{Kat.}$ bezogen auf die gesamte Katalysatormasse mit der Zeit

3.3.2 Bestimmung der Kupfer-Kristallitform

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) kann bei kristallinen Substanzen der durchschnittliche Kristallitdurchmesser bestimmt werden. Der Röntgenpeak, der durch die Beugung des Röntgenstrahls am (Kupfer-)Kristallgitter entsteht, verbreitert sich durch die Abweichung des Kristalls vom Idealzustand, dem fehlerlosen Einkristall. Einflüsse durch Verzerrungen des Kristallgitters ("strain") und durch Korngrenzen auf die Peakverbreiterung können mathematisch differenziert und eine durchschnittliche Kristallitgröße bestimmt werden ("line broadening analysis", LBA). Durch eine Auftragung der spezifischen Oberfläche des Kupfers über einer solchermaßen bestimmten durchschnittlichen Kristallitgröße des Kupfers, wie in Bild 18 geschehen, kann man zu Aussagen über die mögliche Form der Kupferkristallite kommen. Zum Vergleich sind die Kurven für einige geometrisch wohldefinierte Formen eingezeichnet. Es ist anzunehmen, daß die Kupferkristallite in der reduzierten Form eine etwas abgeflachte, quaderförmige Gestalt haben, die sich mit zunehmender Alterung zu einem Würfel ändert. Weiterhin scheint die Alterung zunehmend dazu zu führen, daß die Kupferkristallite in der Matrix eingebettet werden, eventuell durch den Einfluß des Wasserdampfes.

Die Ursache für die festgestellte Abnahme der Kupferoberfläche scheint also nicht allein auf eine Vergrößerung der Kupferkristallite durch Sintern zurückzuführen zu sein; ein Teil an äußerer, also für die Reaktionsgase zugänglicher Kupferoberfläche geht eventuell durch die zunehmende Einbettung der Kristallite in die $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix verloren.

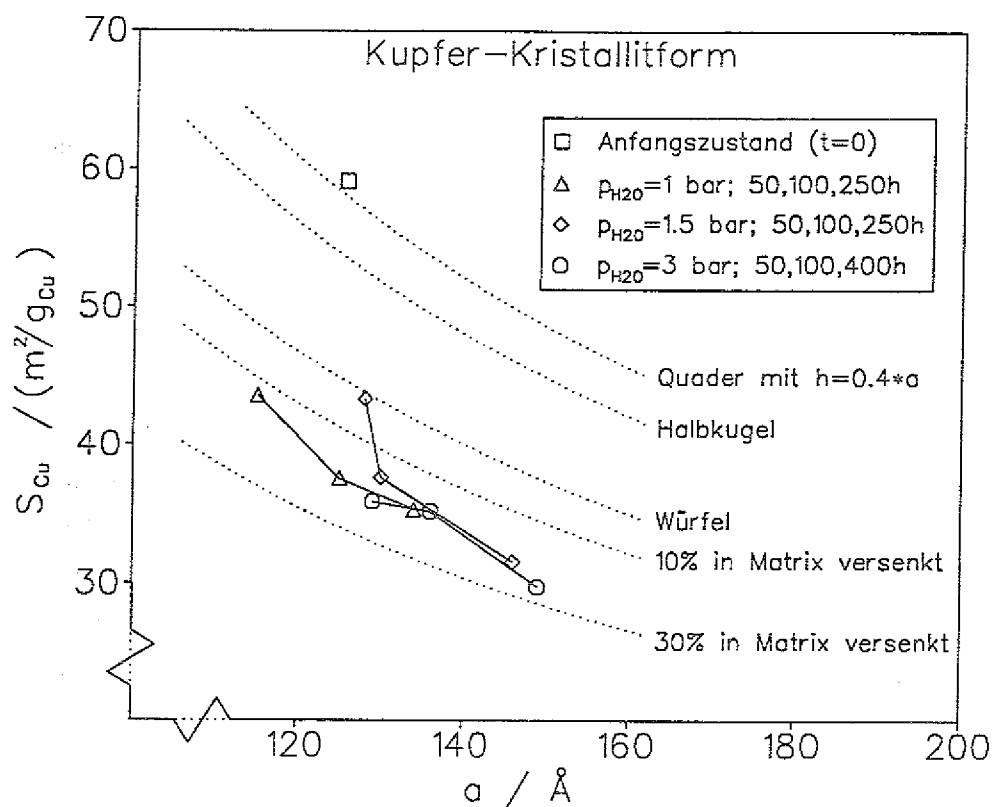


Bild 18: Spezifische Cu-Oberfläche in Abhängigkeit von der Cu-Kristallitgröße a

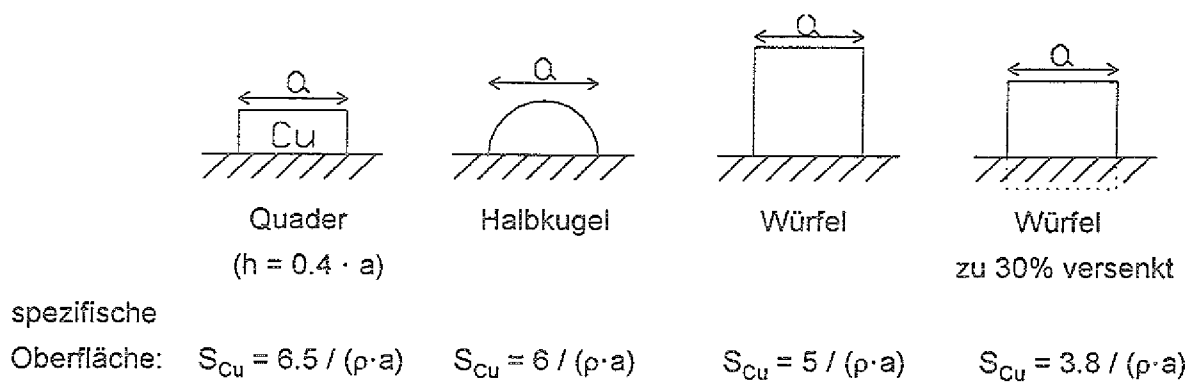


Bild 19: Mögliche Cu-Kristallitformen ($\rho=8.933 \text{ g/cm}^3$)

3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) wurden die chemischen Veränderungen der Katalysatoroberfläche während des Alterungsprozesses untersucht. Bei dieser Methode werden mit monoenergetischen Röntgenstrahlen, im vorliegenden Fall mit der Mg-K α -Linie ($h\nu=1253.6$ eV bzw. 1 nm Wellenlänge), in einer Festkörperprobe Photoelektronen erzeugt, deren kinetische Energie E_{kin} gemessen wird. Die kinetische Energie ist die Differenz zwischen der Photonenenergie $h\nu$ und ihrer Bindungsenergie E_b in der Elektronenhülle ist (77). Da die Elektronen im Gegensatz zu den Photonen im Festkörper eine sehr kleine mittlere freie Weglänge haben, können nur Elektronen aus den obersten Atomlagen nahe der Oberfläche ohne Energieverlust entweichen; XPS ist also sehr oberflächenspezifisch. Messungen sind nur bei Ultrahochvakuum (UHV) möglich, damit die Elektronen nicht durch Gasmoleküle abgebremst werden. Die Bindungsenergie der Photoelektronen ist die eigentlich wertvolle Information, sie charakterisiert das Atom, von dem das Photoelektron stammt. Es gibt für jedes chemische Element verschiedene sehr charakteristische Linien, die Elektronen verschiedener Energieniveaus in der Atomhülle entsprechen. Die stärkste und deshalb bevorzugt verwendete Cu-Linie des XP-Spektrums, bei dem allgemein die Intensität in Photocounts (Zählung der ankommenden Elektronen pro Zeiteinheit) über der Bindungsenergie E_b in Elektronenvolt aufgetragen wird, ist die 2p $_{3/2}$ -Linie bei ca. 932.7 eV. Sie stammt von einem Elektron aus dem 2p-Orbital ebenso wie die schwächere 2p $_{1/2}$ -Linie bei 953 eV: Nach der Quantentheorie können Elektronen nur zwei *Eigendrehimpulse*, +1/2 und -1/2, zugeordnet werden. Dem 2p-Orbital wird ein *Bahndrehimpuls* von 1 zugeordnet, so daß als *Gesamtdrehimpulse* nur 1+1/2=3/2 (parallele Spin-Bahn-Kopplung) oder 1-1/2=1/2 (antiparallele Spin-Bahn-Kopplung), nämlich die Indices der auftretenden 2p-Linien, in Frage kommen.

Bei Verbindungen sind die Bindungsenergien der Elektronen und damit auch die Linien des XP-Spektrums verschoben ("chemical shift"), wodurch sich die Möglichkeit zur Identifikation bestimmter Verbindungen beziehungsweise Oxidationszustände ergibt. Nicht bei allen photoelektrischen Prozessen wird durch die Emission eines (Photo-)Elektrons ein Ion im Grundzustand E_0 erzeugt. Möglich ist, daß das Ion in einem angeregten Zustand $E_0+\Delta E$ zurückbleibt, wozu ein Teil der Photonenenergie benötigt wird. Im Spektrum entsteht (im einfachsten Fall) eine zusätzliche Linie bei einer etwas höheren scheinbaren Bindungsenergie E_b' , die als "shake-up line" bezeichnet wird, während die eigentliche Bindungsenergie E_b des Elektrons gleich bleibt:

$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_b + \Delta E \quad E_b' = E_b + \Delta E \quad (13)$$

3.4.1 Vergleich zwischen unbehandeltem und reduziertem Katalysator

In Bild 20 sind aus dem "Handbook of X-Ray Photoelektron Spektroskopie" (77) typische, durch Verbindungen ausgelöste "chemical shifts" an den beiden wichtigsten Cu-Linien sowie die "shake-up lines" zu sehen, die charakteristisch für Cu(II) sind. In Bild 21 folgt als Ergebnis von eigenen Messungen der Vergleich zwischen dem unbehandelten und dem aktivierten Katalysator. "Unbehandelt" bedeutet in dem Zustand wie vom Hersteller bezogen, "aktiviert" ist der Katalysator, wenn er nach dem im Anhang beschriebenen Reduktionsprogramm reduziert wird. In den folgenden XP-Plots wurden die jeweiligen Hauptpeaks zur besseren Vergleichbarkeit auf die gleiche Höhe normiert. Deshalb mußte auf eine zahlenmäßige Angabe der Photocounts an der Y-Achse verzichtet werden.

Tabelle 1: Unbehandelter und reduzierter Katalysator

	2p _{3/2} -Peak- maximum (eV)	Breite auf halber Peakhöhe (eV)
unbehandelter Kat.	934.4	-
reduzierter Kat.	932.8	1.6
Cu(II) (Lit.), aus (84)	933.0-933.8	-
aus (77)	933.6	-
Cu(0) (Lit.), aus (84)	932.6-933.1	-
aus (77)	932.4	1.55
aus (85)	932.7	1.7

Wie in Tabelle 1 zu sehen ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen 2p_{3/2}-Peakmaximum des reduzierten Katalysators und dem Literatur-Peak von Cu(0), das heißt von Cu-Metall, sehr gut. Allerdings unterscheidet sich im XPS-Spektrum Cu(I) kaum von Cu(0), so daß das Vorhandensein geringer Mengen Cu₂O nicht ausgeschlossen werden kann. Aus verschiedenen Veröffentlichungen ist bekannt, daß eine Reduktion dieser Katalysatoren mit Wasserstoff bei 523 K (wie in dieser Arbeit, siehe Reduktionsprogramm im Anhang) zu Cu-Metall mit einem Rest von Cu(I) führt, der nur schwer quantifiziert werden kann. Fleisch (86) gibt den Cu(I)-Anteil am gesamten Kupfer mit <2% an, Goodby (87) mit 2-12%. Moretti (85) findet "signifikante Mengen" an Cu(I), auch Okamoto (42) findet Cu(I) im reduzierten Katalysator, macht aber keine Angaben zur Menge. Durch dieses Ergebnis wird bestätigt, daß es durch den Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor und die ungefähr 0.5-1-stündige Lagerung in Hexan bis zum Einbau in die XPS-Vakuumkammer nicht zu einer störenden Autoxidation durch Luftsauerstoff kommt. Zur Untersuchung des Einflusses der Lagerung in Inertflüssigkeit auf das XP-Spektrum der Katalysatoren wurden auch reduzierte Proben vermessen, die in Hexan und Methanol über jeweils 14 Tage und 45 Tage lagerten.

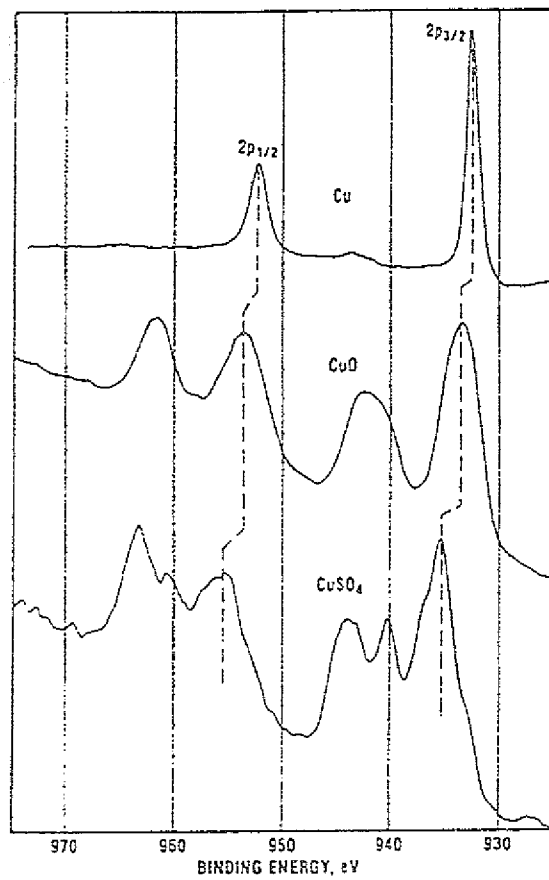


Bild 20: XP-Spektren von Kupfer aus (77)

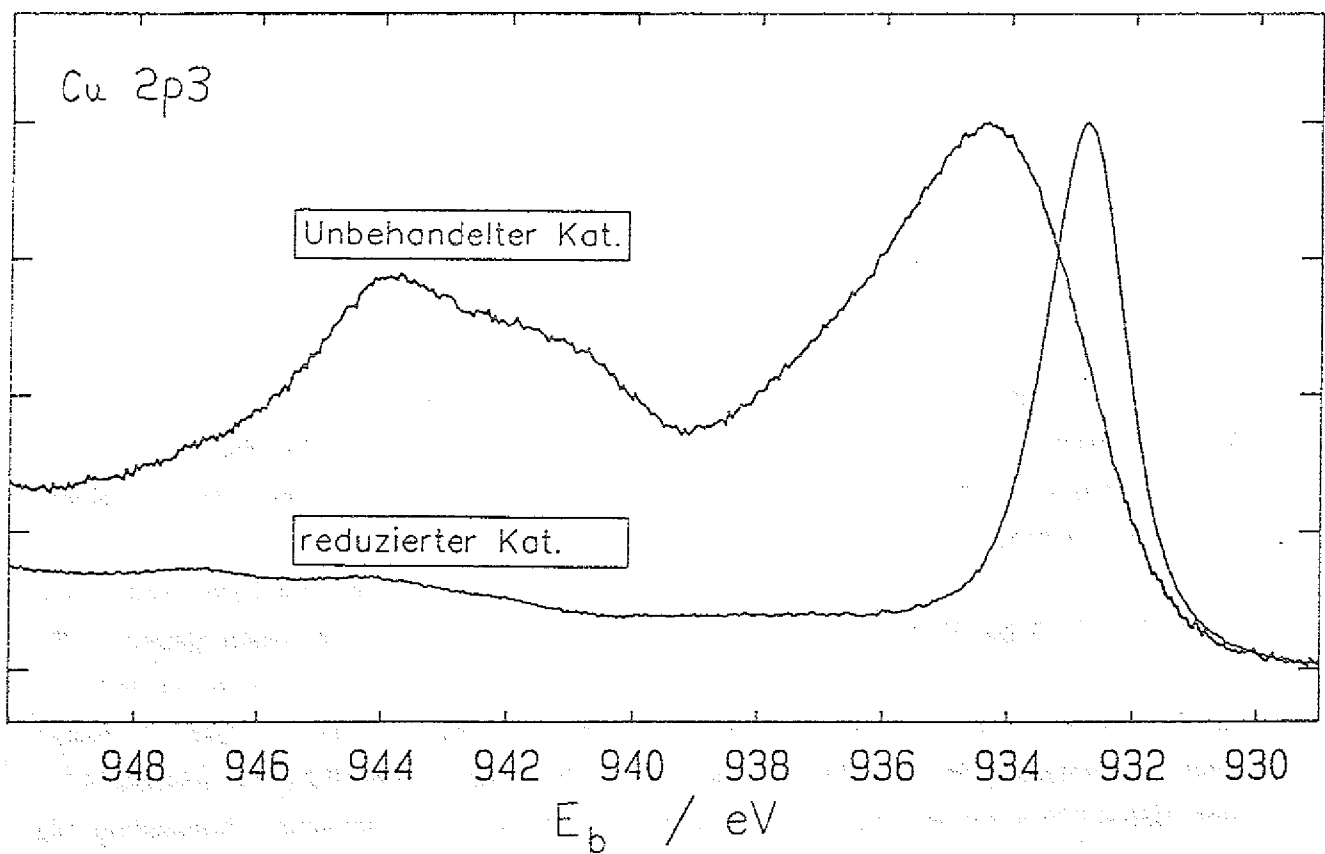


Bild 21: Unbehandelter und reduzierter Standard-Katalysator

Dabei wurde festgestellt, daß Methanol einen größeren Einfluß hat als Hexan, daß also ersteres zugunsten von letzterem als Lagerungsmedium ausscheiden muß. Bei 45 Tagen Lagerung in Hexan hatte sich das $2p_{3/2}$ -Peakmaximum um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der Unterschied zwischen einer 14-tägigen Lagerung und einer 0.5-1-stündigen Lagerung in Hexan ist aber gering: Nach 14 Tagen hatte sich die Lage des $2p_{3/2}$ -Peakmaximums von Kupfer nicht geändert, der Peak hatte sich nur in Richtung höherer Bindungsenergie um ungefähr 0.3 eV verbreitert. Die Veränderungen am $2p_{3/2}$ -Peak von Zink sind bei diesen Lagerungsversuchen generell geringer als an demjenigen von Kupfer. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es nicht zu einer störenden Veränderung des XP-Spektrums durch die kurzzeitige Lagerung in Hexan kommt.

3.4.2 Gealterter Katalysator

Es wurden diejenigen Katalysatorchargen untersucht, deren Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf in Bild 15 auf Seite 45 dargestellt wurde, das heißt es wurden Proben, die mit drei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken (1,1.5 und 3 bar) bei drei beziehungsweise vier unterschiedlichen Standzeiten (50, 100 und 250h, bei 3 bar auch 400h) belastet worden waren, vermessen. Außer dem Wasserpartialdruck wurden bei allen hier aufgeführten Versuchsläufen keine Partialdrücke verändert, sondern immer die Bedingungen im Referenzpunkt eingestellt (50 bar, 513 K, $p_{\text{MeOH}}=0.7$ bar, $p_{\text{CO}}=0.7$ bar, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2}=4/1$). Es zeigte sich eine komplexe, zeitabhängige Einwirkung des Wassers auf die Oberflächenchemie des Katalysators.

Wie in Bild 23,25,27 auf den folgenden Seiten zu sehen ist, bildet sich am $2p_{3/2}$ -Peak von Cu-Metall (932.8 eV) auf der Seite der höheren Bindungsenergien eine "Schulter" von Nebenpeaks, die auf neue Cu-Zustände in der Oberfläche des Katalysators hinweist. Da ein Cu(II)-"shake-up lines" in jedem Falle fehlten, muß den Cu-Spezies in den Nebenlinien die Oxidationsstufe +1 zugeordnet werden. Die Menge (Nebenpeak-Fläche) und Qualität (Nebenpeak-Lage) der neuen Cu-Zustände hängt offensichtlich sehr stark von der Versuchsdauer und vom Wasserpartialdruck ab. Mittels des Auswerteprogramms des Spektrometers ist es möglich, komplexe Peakstrukturen wie die vorliegenden als Summe mehrerer Teilpeaks darzustellen (*peak deconvolution*). Das Ergebnis einer solchen mathematischen Peakanalyse ist in Tabelle 2 und in Bild 22 auf der nächsten Seite für die Versuche bei 3 bar Wasserpartialdruck und 50-250 h Versuchsdauer wiedergegeben. Eine Identifikation "errechneter" Nebenpeaks mit tatsächlich vorliegenden chemischen Zuständen ist aber nur möglich, wenn Referenzpeaks für die auftretenden chemischen Zustände bekannt sind. Die Einteilung des Spektrums in drei Zustände I, II und III bei 932.8 eV, 934.2-934.7 eV und 935.8-936.4 eV ist zunächst nur das Ergebnis einer numerischen Anpassung ohne physikalischen Hintergrund. Zustand I entspricht Cu-Metall beziehungsweise oberflächlich zu Cu_2O oxidiertem Cu-Metall. Für die Zustände II und III gibt es in der Literatur keine

Cu₂O oxidiertem Cu-Metall. Für die Zustände II und III gibt es in der Literatur keine vergleichbaren Referenzpeaks. Auf Grund eigener Messungen an verschiedenen Kupferverbindungen (siehe Seite 64) kommt eventuell Kupferformiat (Cu-2p_{3/2}-Peak von Kupferformiat: 935.4 eV) für die Identifikation der Zustände II oder III in Frage. In Kapitel 3.4.3 wird näher auf die mögliche Bedeutung der neuen Kupferzustände neben dem Cu-2p_{3/2}-Hauptpeak eingegangen.

Tabelle 2: Peakanalyse des bei 3 bar Wasserpartialdruck gealterten Katalysators

3 bar H ₂ O		50h		100h		250h	
		Lage (eV)	Flächen- anteil	Lage (eV)	Flächen- anteil	Lage (eV)	Flächen- anteil
2p _{3/2} -Peaks von Cu:	I	932.8	47%	932.8	50%	932.8	51%
	II	934.2	25%	934.7	43%	934.3	14%
	III	935.8	28%	936.2	7%	936.4	35%

Das Cu-Spektrum zeigt folgende Entwicklung: Die Schulter links an dem 2p_{3/2}-Hauptpeak, also bei höheren Bindungsenergien, wächst eindeutig mit ansteigendem Wasserpartialdruck, ist also eine direkte Folge der Belastung der Katalysatoroberfläche mit Wasserdampf. Sie steht für chemische Modifikationen an Kupfer. Die zeitliche Entwicklung des Spektrums ist komplex. Offensichtlich ist es nicht einfach so, daß sich mit zunehmender Standzeit die Nebenpeaks monoton vergrößern. Die Vermutung liegt nahe, daß die Schulter am 2p_{3/2}-Hauptpeak bei ca. 100 h ein Maximum durchläuft (siehe Bilder 23,25,27). Bei 400 h Standzeit (Bild 29, S.61) haben sich die Nebenpeaks erstaunlicherweise weitgehend zurückgebildet.

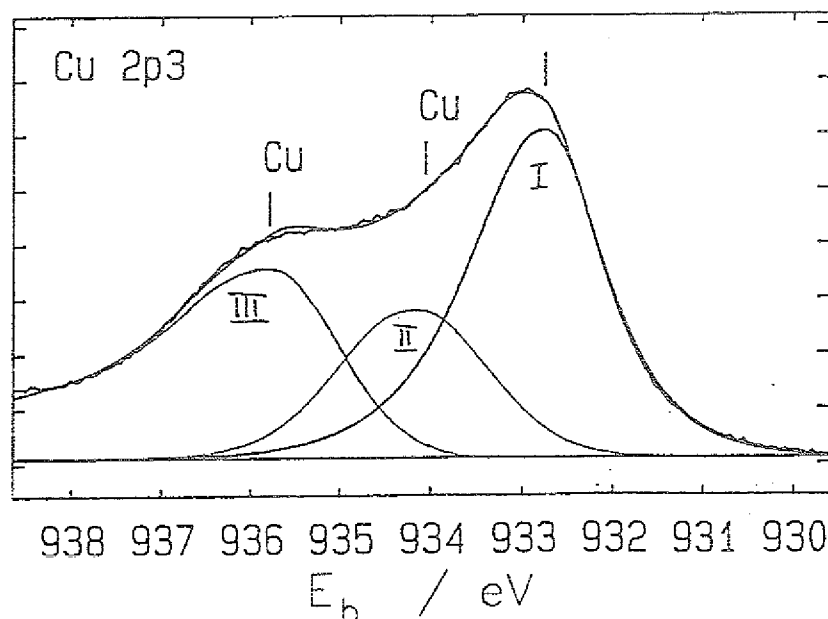


Bild 22: Ergebnis einer mathematischen Peakanalyse (Cu, 3 bar H₂O, 50h Standzeit)

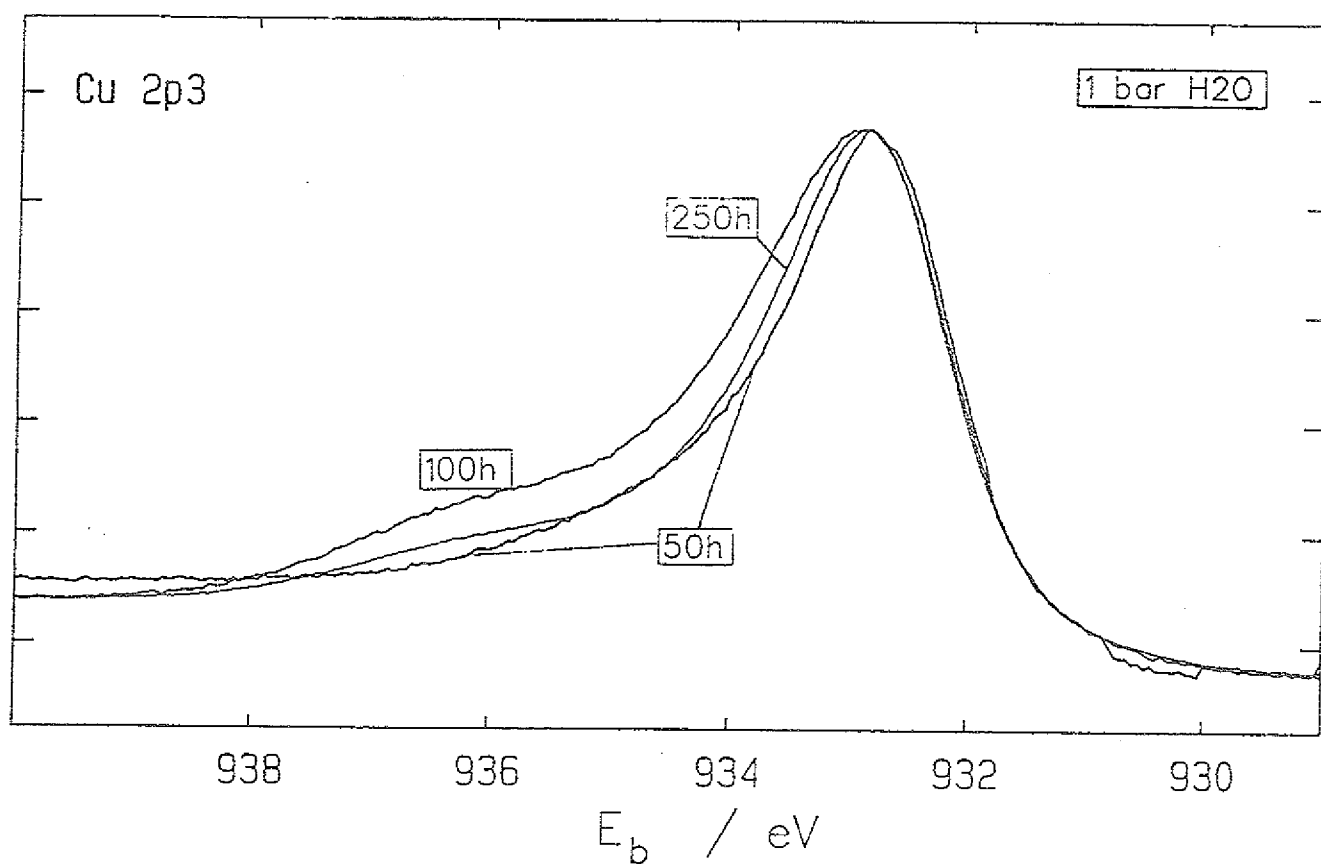


Bild 23: 2p_{3/2}-Spektrum von Kupfer bei 1 bar Wasserpartialdruck

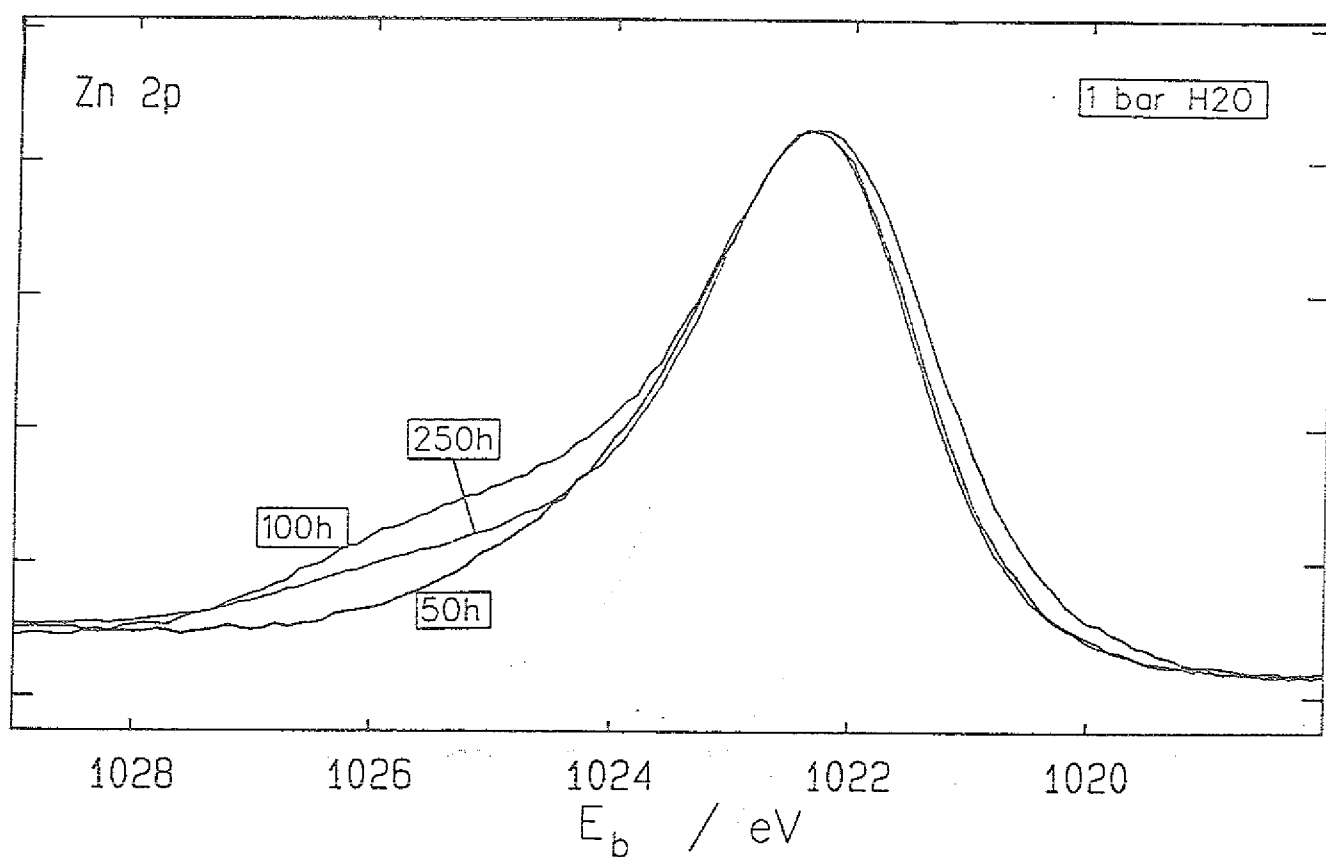


Bild 24: 2p_{3/2}-Spektrum von Zink bei 1 bar Wasserpartialdruck

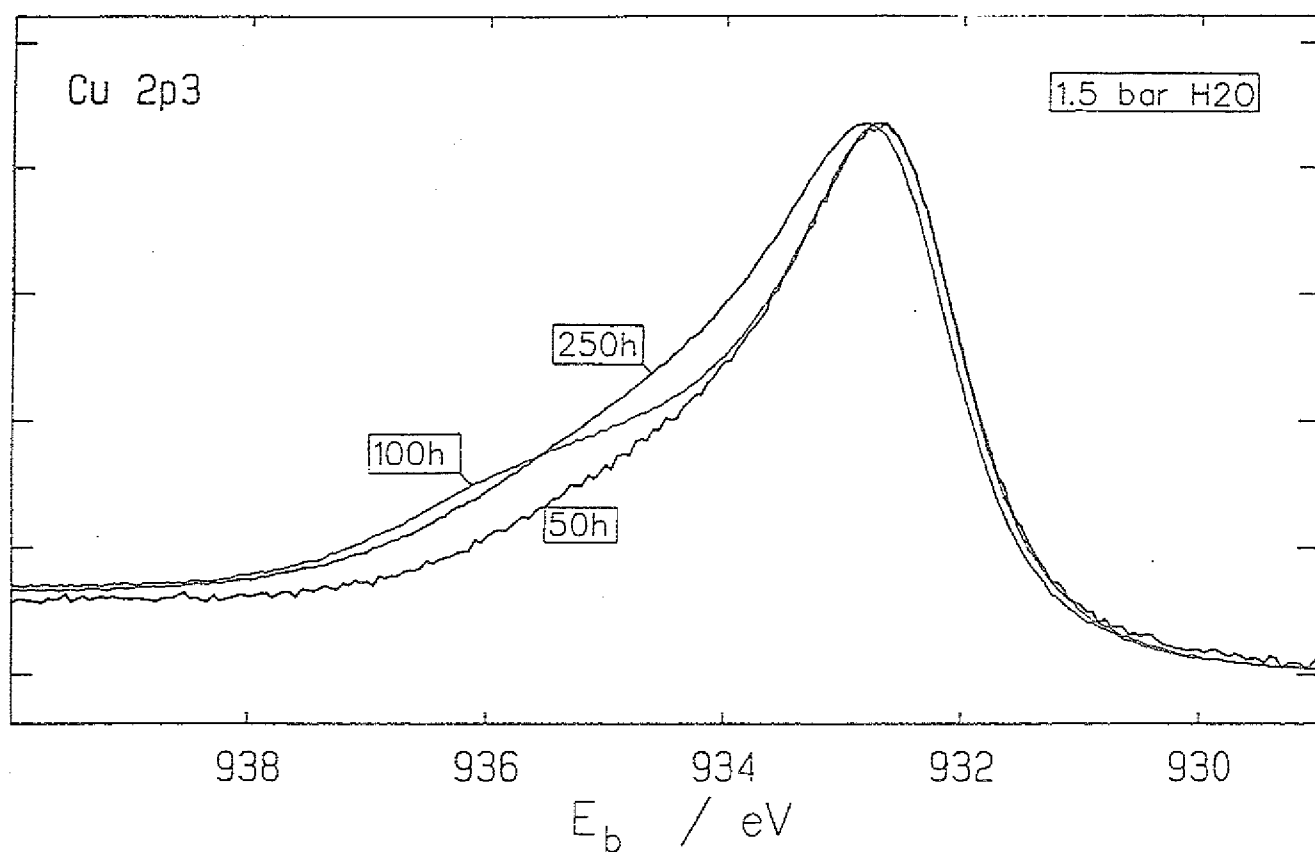


Bild 25: 2p_{3/2}-Spektrum von Kupfer bei 1.5 bar Wasserpartialdruck

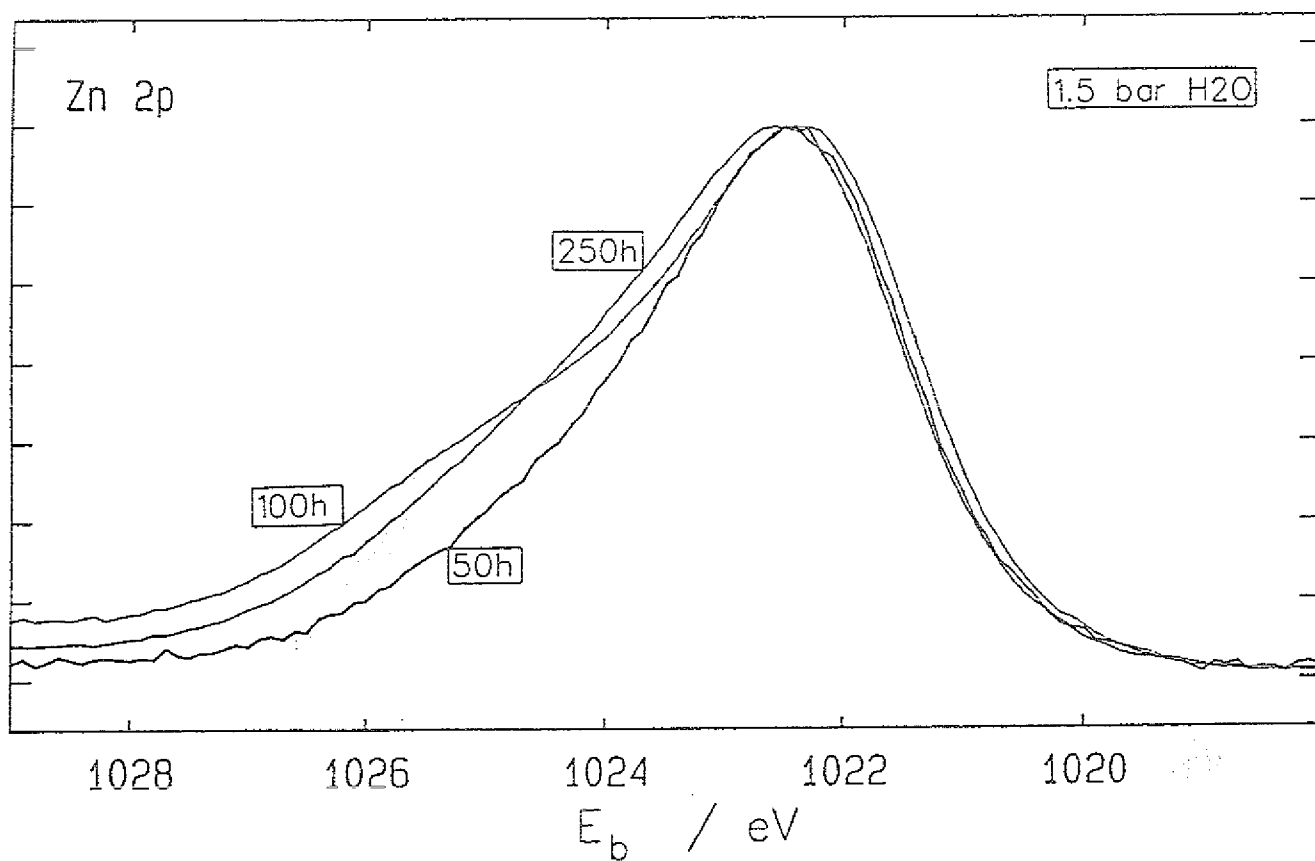


Bild 26: 2p_{3/2}-Spektrum von Zink bei 1.5 bar Wasserpartialdruck

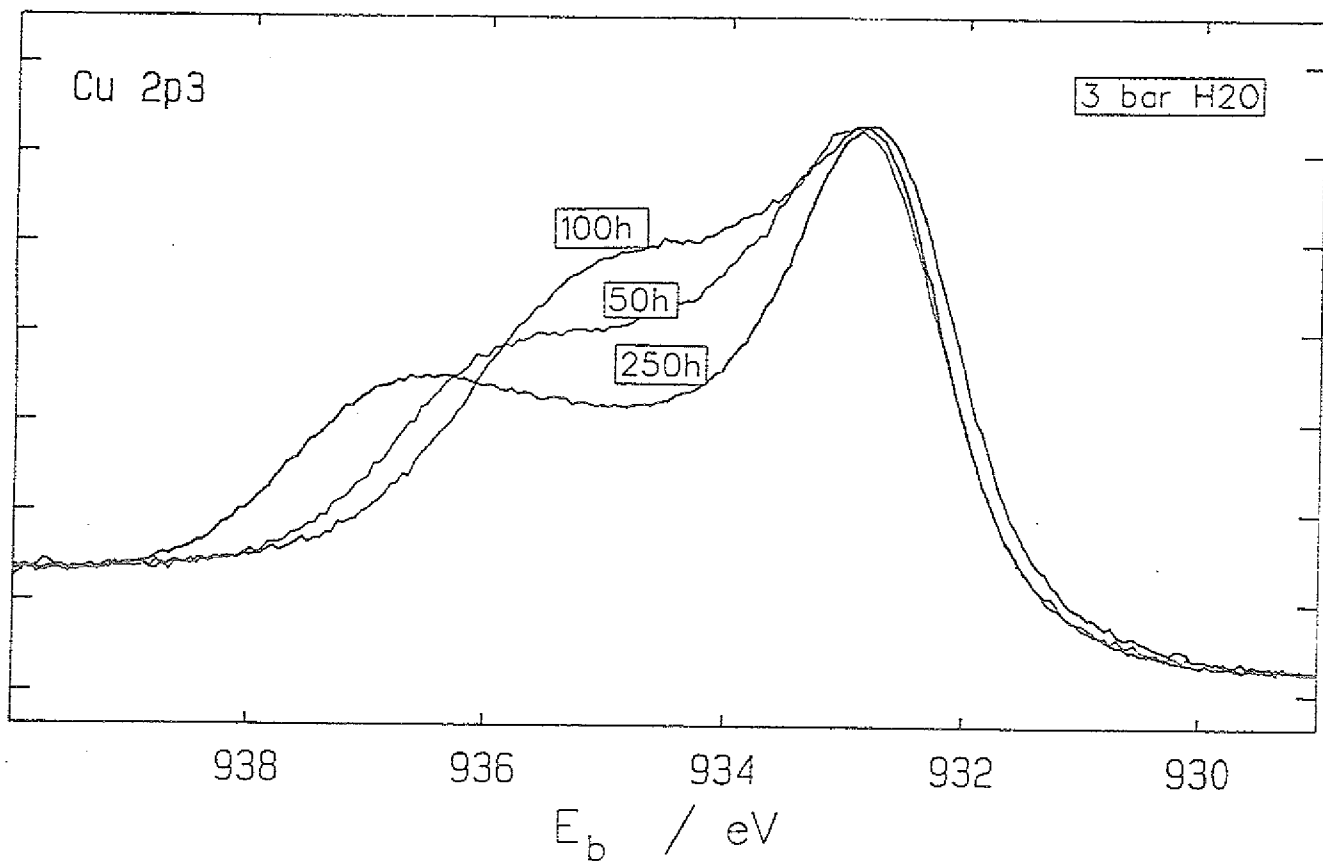


Bild 27: 2p_{3/2}-Spektrum von Kupfer bei 3 bar Wasserpartialdruck

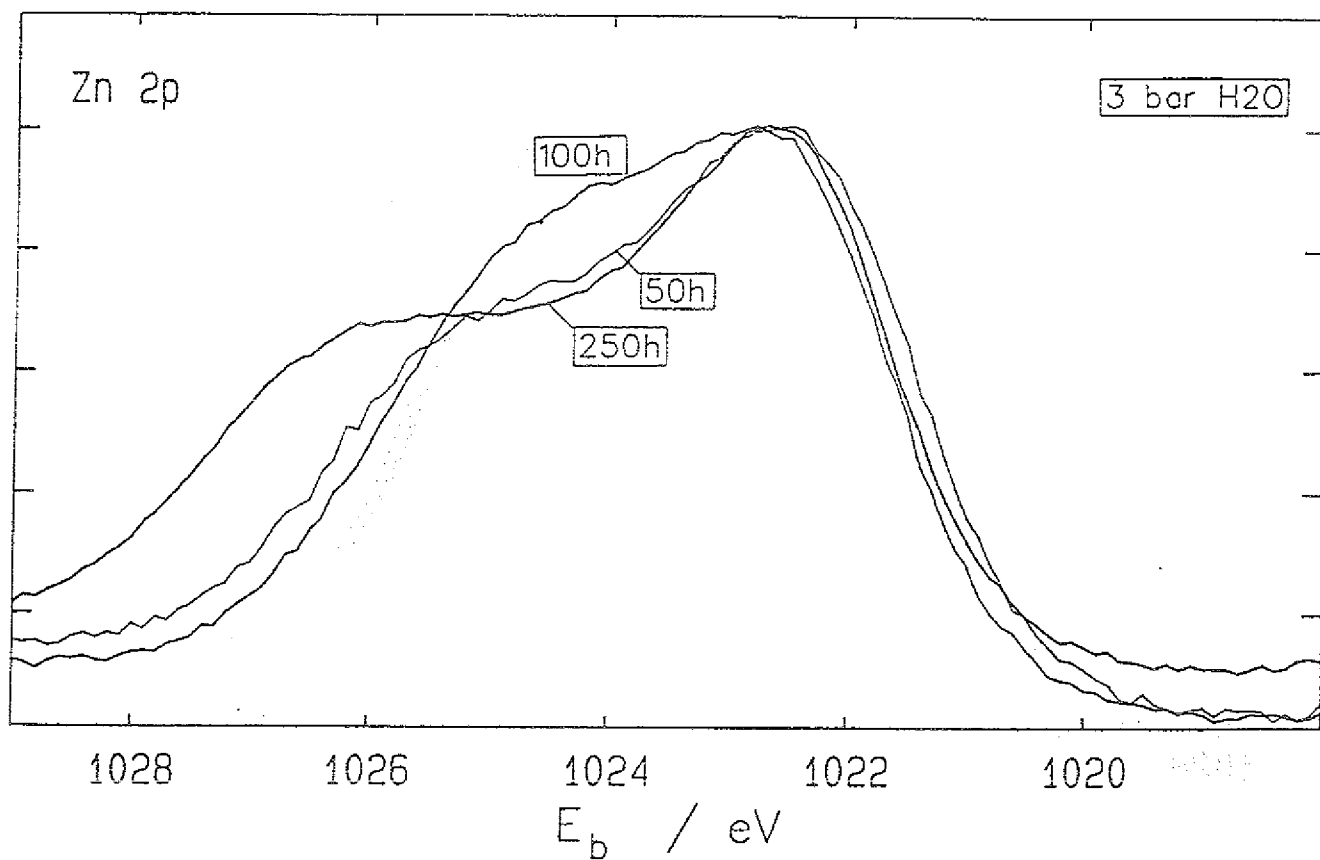


Bild 28: 2p_{3/2}-Spektrum von Zink bei 3 bar Wasserpartialdruck

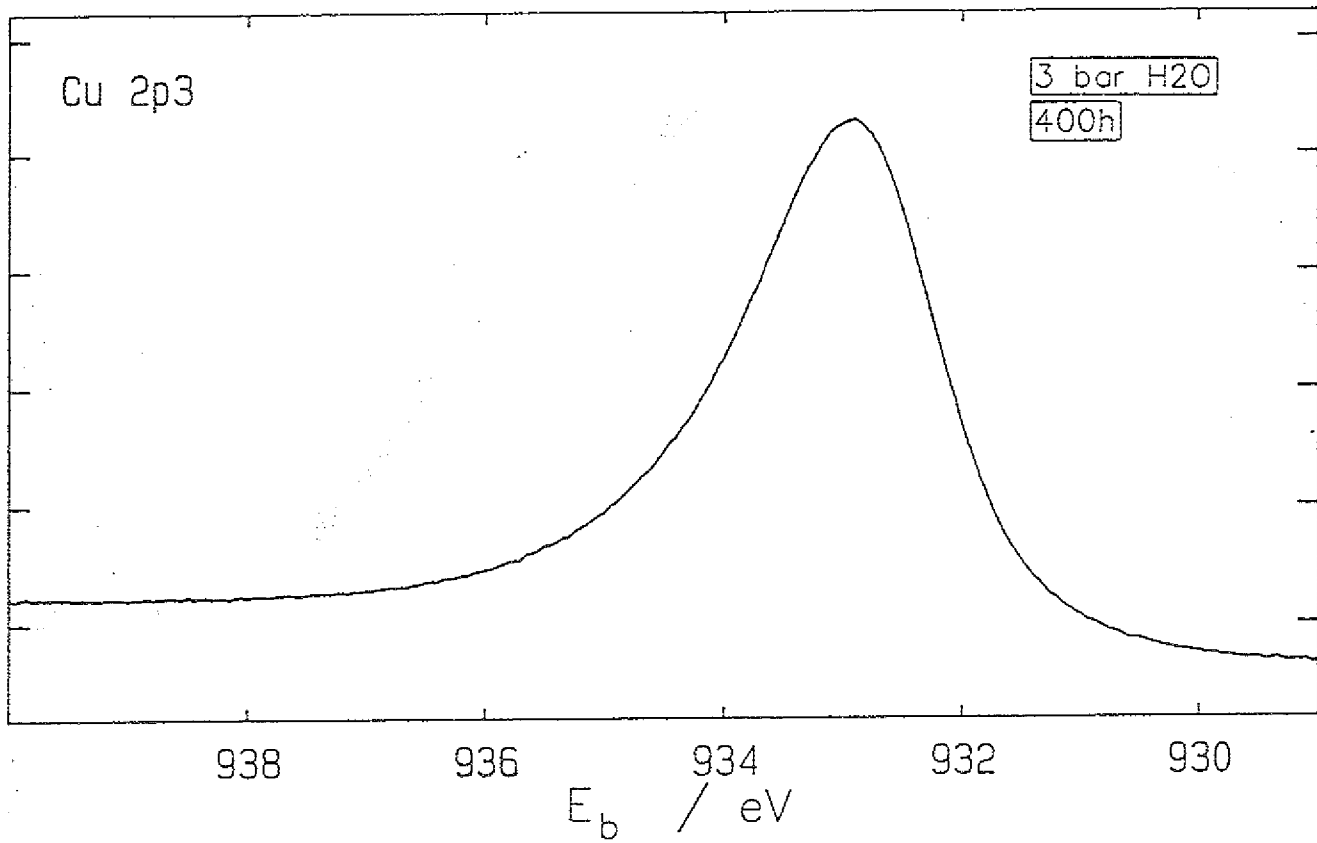


Bild 29: 2p_{3/2}-Spektrum von Kupfer bei 3 bar Wasserpartialdruck, 400h Standzeit

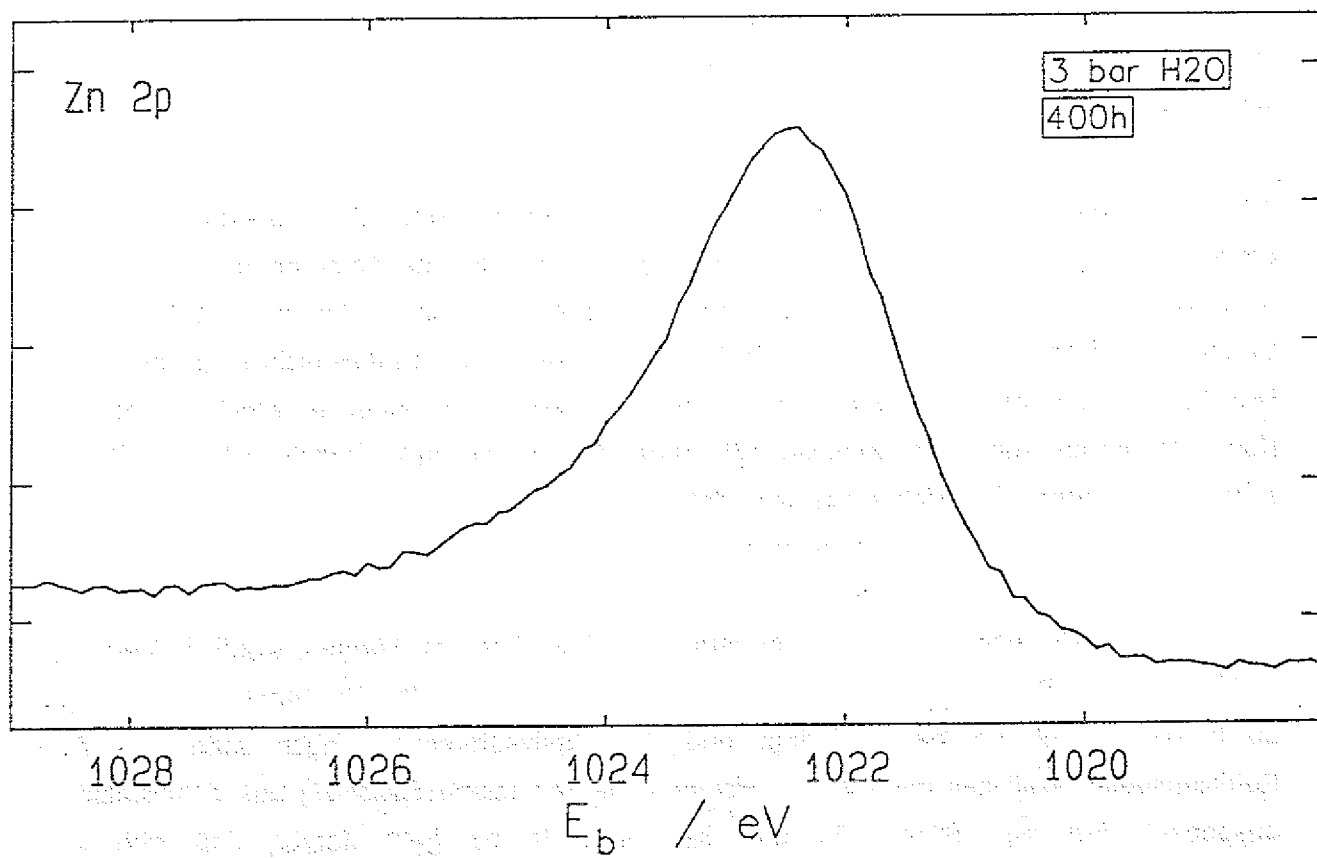


Bild 30: 2p_{3/2}-Spektrum von Zink bei 3 bar Wasserpartialdruck, 400h Standzeit

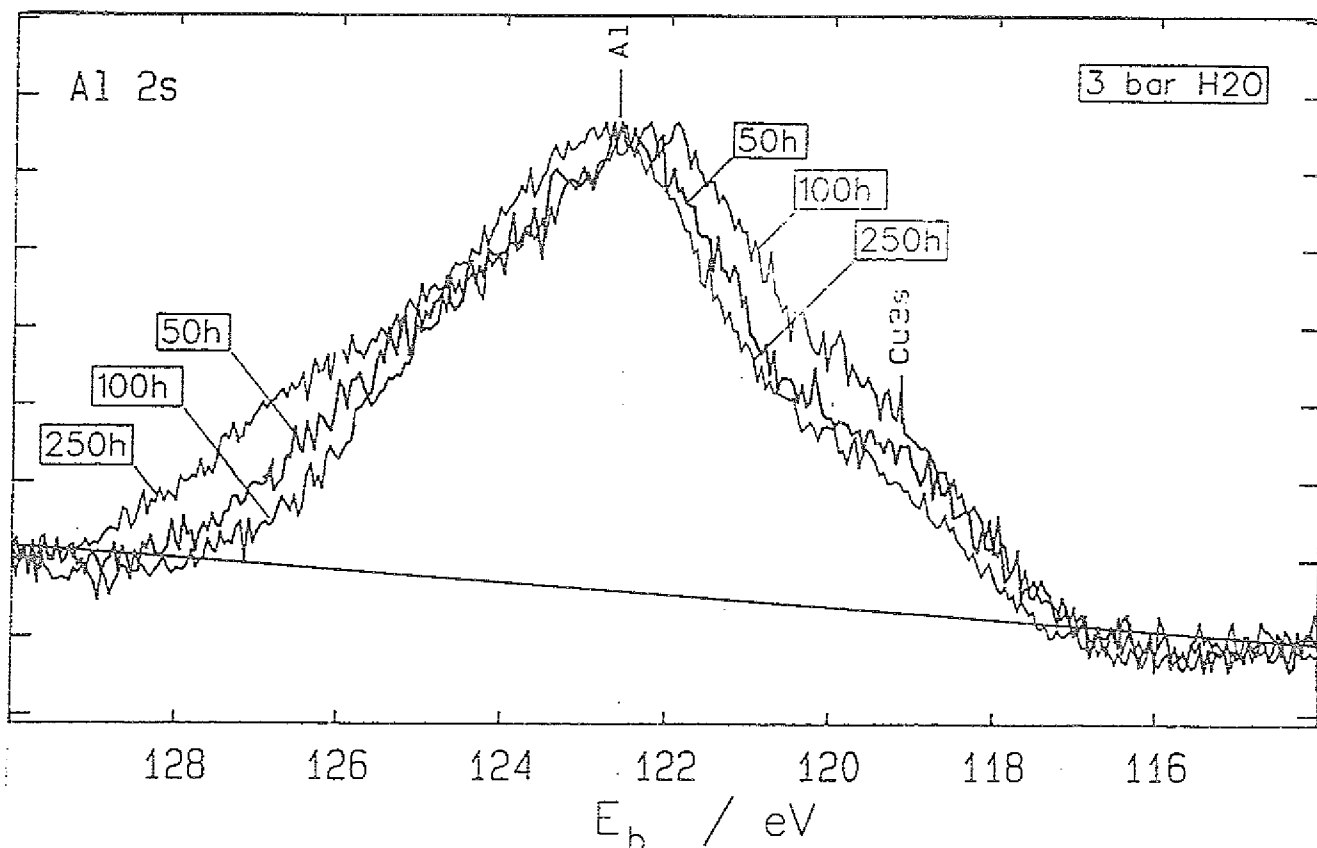


Bild 33: 2s-Spektrum von Aluminium bei 3 bar Wasserpartialdruck

An Hand von Bild 27 (S.60) wird deutlich, daß es auch innerhalb der Nebenpeakschulter nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Änderungen mit zunehmender Standzeit gibt; der "Schwerpunkt" verschiebt sich zu größeren Bindungsenergien, wie es auch von der mathematischen Peakanalyse (Tabelle 2) bestätigt wird.

Alle zu Kupfer gemachten Aussagen über die Entwicklung des Spektrums gelten erstaunlicherweise auch für Zink, das heißt diese Komponente zeigt genau die gleiche Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck und der Standzeit wie Kupfer. Dies wird deutlich beim Vergleich der Bilder 23/24, 25/26 und 27/28. Für das Aluminium trifft dies nicht zu (siehe oben, Bild 33). Da die Aluminium-Komponente des Katalysators in einer erheblich geringeren Konzentration als Kupfer und Zink vorliegt, ist das Signal/Rausch-Verhältnis in Bild 33 relativ schlecht. Trotzdem läßt sich erkennen, daß sich die Alterung des Katalysators chemisch praktisch nicht auf das Aluminium auswirkt.

Um die neuen Cu- und Zn-Zustände genauer charakterisieren zu können, wurde in Versuch Nr.33, wie auf Seite 39 und in Bild 12 auf Seite 38 beschrieben, der Wasserpartialdruck nach 50 h von 3 auf 1.1 bar erniedrigt und die Katalysatorcharge nach Aufnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem üblichen Verfahren (siehe Seite 47) aus dem Reaktor ausgebaut. Aus den Bildern 31 und 32 auf Seite 63 geht hervor, daß sich die Nebenpeakschulter von Kupfer und Zink durch diese kurzzeitige Wegnahme der hohen Wasserbelastung von 3 bar *zumindest teilweise zurückbilden läßt*.

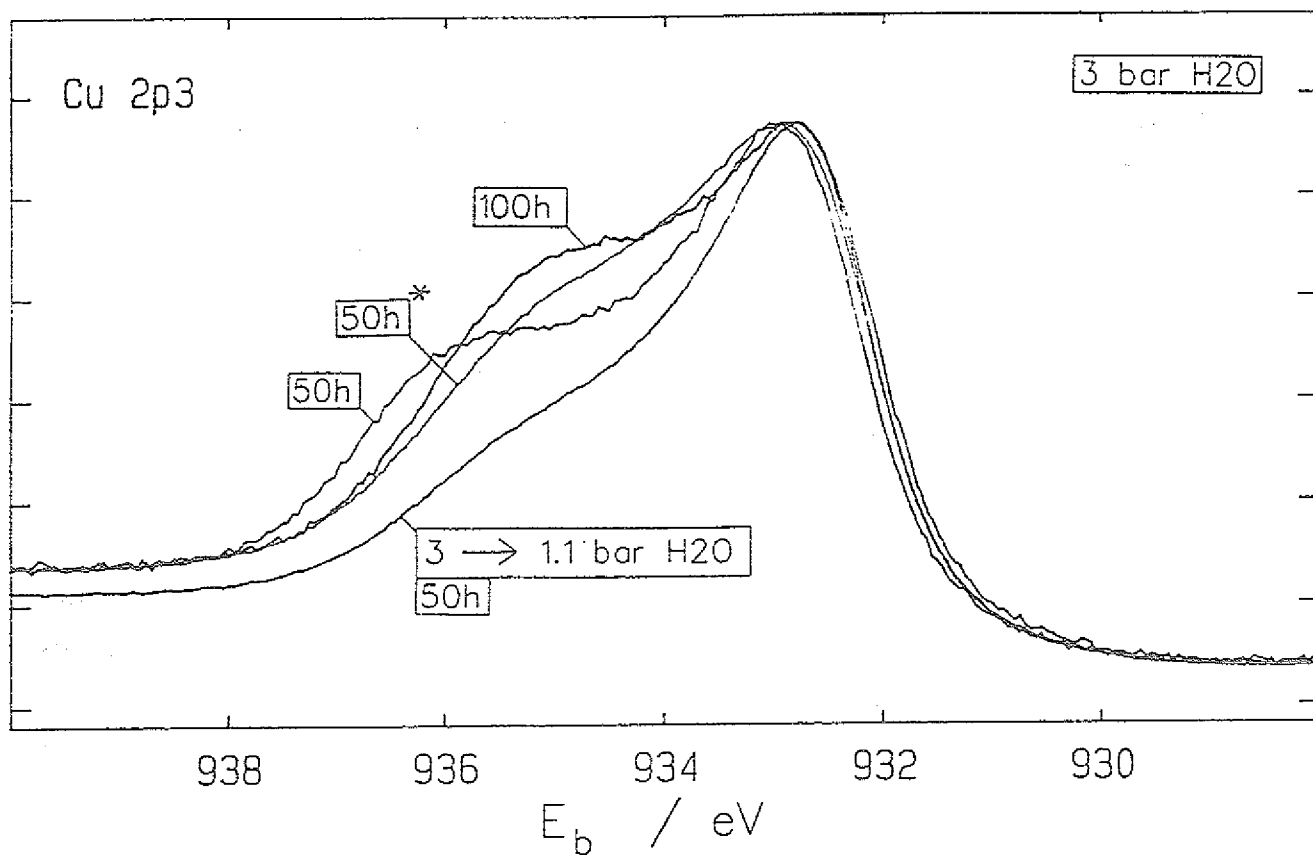


Bild 31: $2p_{3/2}$ -Spektrum von Kupfer bei Erniedrigung des Wasserpartialdrucks von 3 auf 1.1 bar nach 50h Standzeit

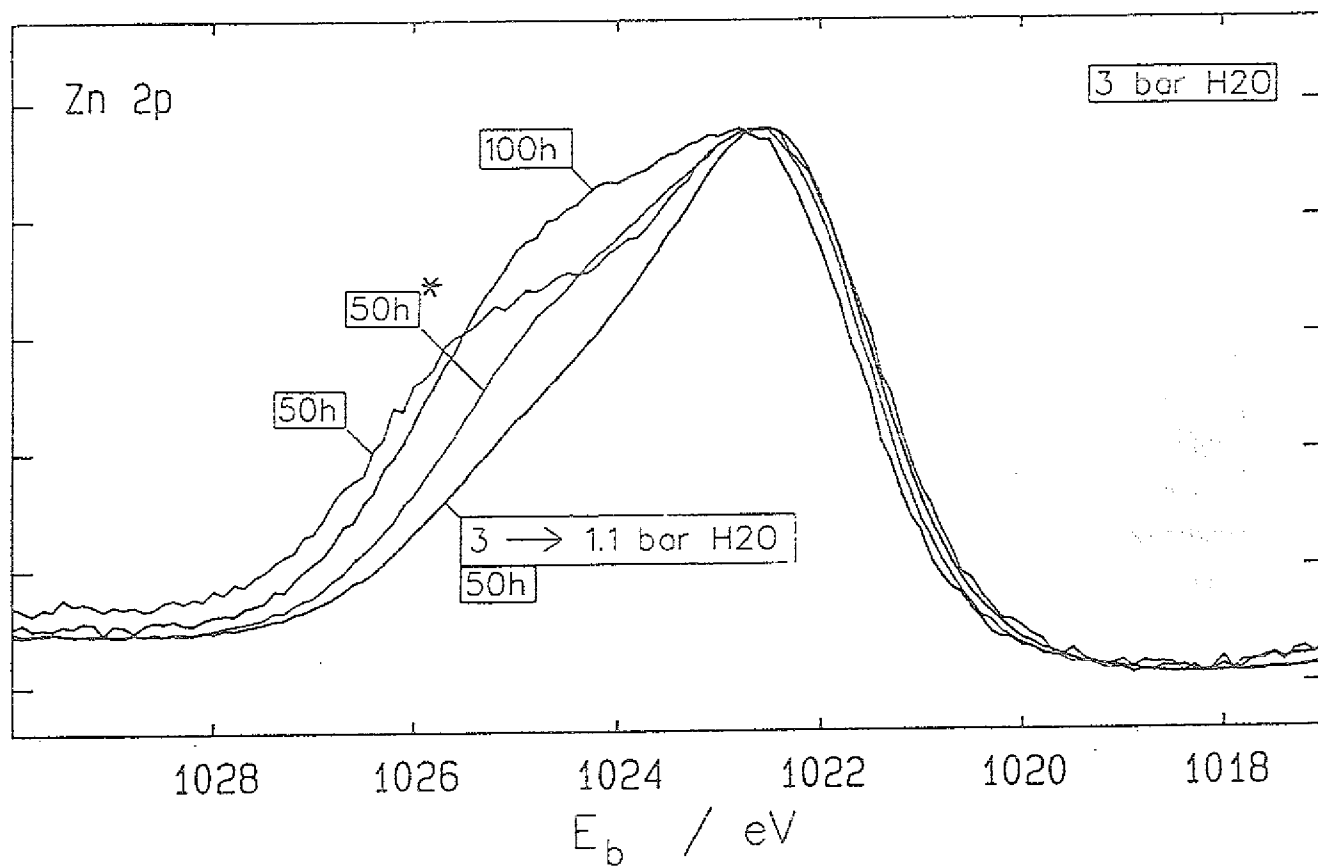


Bild 32: $2p_{3/2}$ -Spektrum von Zink bei Erniedrigung des Wasserpartialdrucks von 3 auf 1.1 bar nach 50h Standzeit

Hiermit wird nochmals bestätigt, daß das Auftreten der beobachteten neuen Cu- und Zn-Zustände direkt vom Wasserdampfgehalt abhängen. Beide Komponenten reagieren auch hier *gleichförmig* auf Änderungen der chemischen Belastung. In Bild 31 und 32 sind auch noch zwei Versuche mit 3 bar Wasserpartialdruck und 50 h Standzeit und einer mit 100 h Standzeit wiedergegeben. Die Reproduktion eines XP-Spektrums des gealterten Katalysators ist nicht exakt möglich, wie man an den beiden 50 Stunden lang belasteten Katalysatorchargen sowohl bei Kupfer als auch bei Zink sieht. Die Aussagen bezüglich der Entwicklung der Spektren werden dadurch zwar nicht widerlegt, aber weitere Versuche zur Bekräftigung der hier konstatierten Entwicklung erscheinen sinnvoll. Auffällig auch hier die *Gleichartigkeit* der Veränderungen an beiden Komponenten beim Vergleich der beiden mit 3 bar H₂O bei 50h Standzeit belasteten Katalysatorchargen: Die Form des 2p_{3/2}-Peaks ist für die mit einem * gekennzeichnete Katalysatorcharge bei *beiden* chemischen Komponenten an der linken Seite des Hauptpeaks "geradliniger", das heißt weniger zu einem Nebenpeak ausgewölbt als bei der nicht besonders gekennzeichneten Charge gleicher Belastungs-Vorgeschichte. Es bleibt festzuhalten, daß es bei Belastung des Katalysators mit hohen Wasserpartialdrücken zu einer sehr auffälligen Parallelität der Entwicklung des elektronischen Zustands von Kupfer und Zink kommt.

Einige chemische Verbindungen von Kupfer und Zink wurden in reiner Form als Pellets präpariert und der XPS-Analyse zugeführt, um ihre Spektren mit denjenigen der gealterten Katalysatoren zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 auf Seite 69 und den Bildern 34-36 auf den folgenden Seiten dargestellt.

Tabelle 3: Untersuchte Verbindungen von Kupfer und Zink

	2p _{3/2} -Hauptpeak (eV)	Bemerkungen
Kupferacetat	932.9	schwacher Cu(II)-Satellit
Kupferformiat	935.4	sehr schwacher Cu(II)-Satellit
Kupferhydroxo-carbonat	936.6	starker Cu(II)-Satellit
Kupferaluminat	938.6	starker Cu(II)-Satellit
Zinkaluminat	1028	-

Auf Grund des Fehlens von C₂₊-Verbindungen im Flüssigprodukt (Methylformiat <0.01%, Dimethylether und Ethanol nicht nachweisbar) ist ein Auftreten einer Acetat-Übergangs-spezies auf dem Katalysator eher unwahrscheinlich.

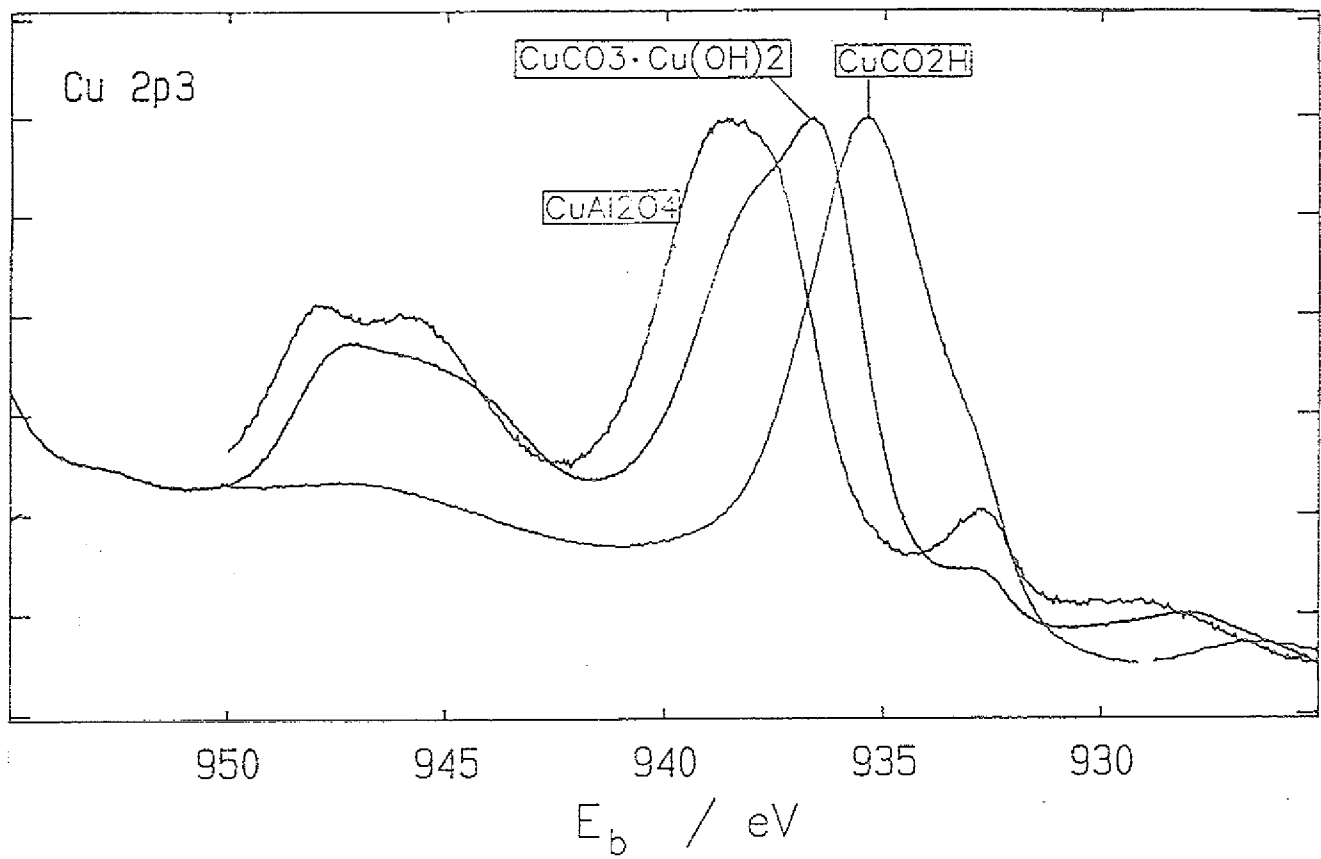


Bild 34: 2p_{3/2}-Spektren einiger Kupferverbindungen

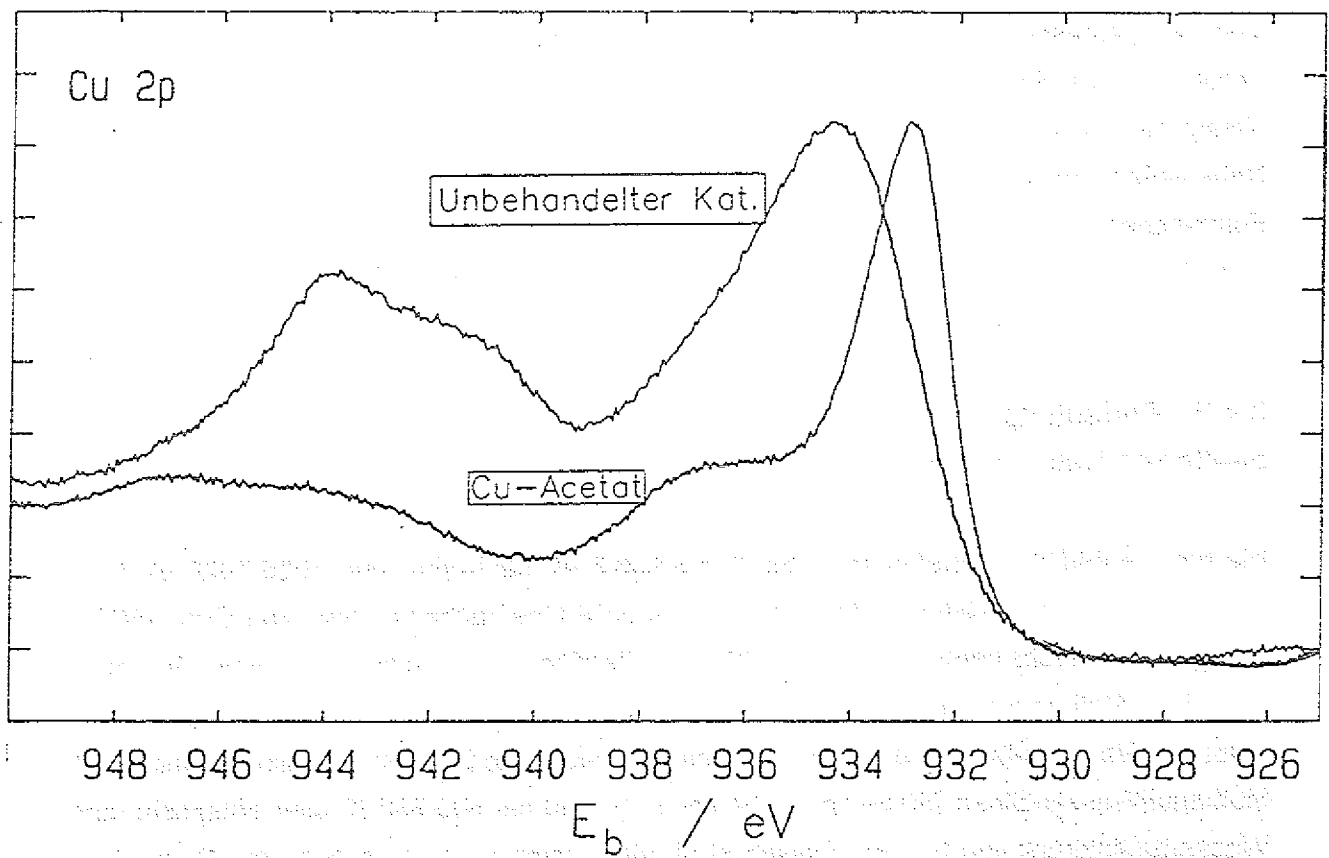


Bild 35: 2p_{3/2}-Spektrum von Kupferacetat

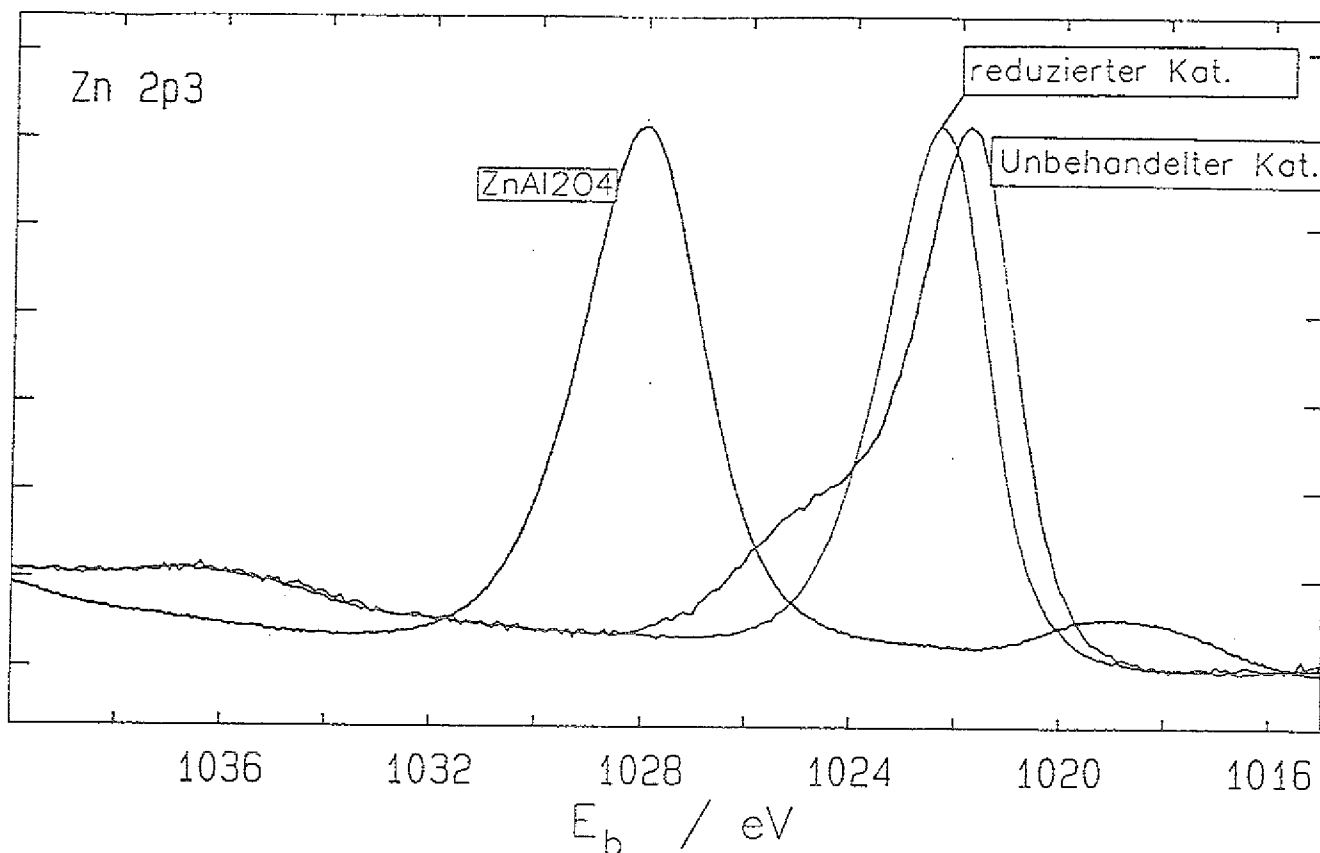


Bild 36: 2p_{3/2}-Spektrum von Zinkaluminat

Von den gemessenen Cu-Verbindungen kommt wegen der Lage des Hauptpeaks und dem Fehlen des Cu-Satellits am ehesten Kupferformiat für eine Erklärung der beim gealterten Katalysator beobachteten Cu-2p_{3/2}-Nebenlinien in Frage. Die komplexe Struktur der Nebenlinien des gealterten Katalysators läßt sich aber allein mit dem Vorhandensein von Formiat Spezies nicht erklären. Wegen der Lage des Zinkaluminatpeaks (1028 eV) kommt diese Verbindung nicht für die Erklärung der Zinknebenpeaks in Frage.

3.4.3 Bedeutung der gemessenen neuen Kupfer- und Zinkzustände des gealterten Katalysators

Die hier beobachteten Nebenlinien bei 934.5-936.5 eV für Kupfer und 1025-1026 eV für Zn wurden bei bisher veröffentlichten Arbeiten zur XPS-Oberflächenanalyse von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren *nicht* beobachtet (42,81,86,87). Allerdings wurde dieser Katalysatortyp nur im Falle des Methanolreformierungs-Kat. G66B bei Goodby et al. (87) einer vergleichsweise geringen Wasserbelastung ausgesetzt, nämlich für die kurze Zeit von 12 h einem gasförmigen Methanol/Wasser-Strom (50/50 liq.-vol%) bei 1 bar und ca. 500-530 K; dies entspricht einem Wasserpartialdruck von 0.7 bar. Fleisch et al. (86) setzen als Synthesegas ein Gemisch aus 73% H₂, 25% CO und 2% CO₂ bei 523 K und 2 bar ein über einem kommerziellen Katalysator C18HC (United Catalyst Inc.). Im chemischen Gleichgewicht ergibt sich daraus ein Wasserpartialdruck von 0.0014 bar, also vernachlässigbar wenig. Sheffer et al. (81) setzten

CO₂-freies Synthesegas ein, was in einem weitestgehend wasserfreien Produktgas resultiert. Okamoto (42) setzte mit eigenen Laborkatalysatoren überhaupt kein Synthesegas ein, sondern reduzierte den Katalysator nur mit Wasserstoff bei 523 K. Insofern ist es nicht verwunderlich, daß in diesen drei Untersuchungen von den in dieser Arbeit gefundenen Nebenlinien nicht die Rede ist.

Aus der sich bei allen gealterten Katalysatorchargen zeigenden Gleichartigkeit der Entwicklung der beiden Hauptkomponenten des Katalysators ergibt sich die Vermutung, daß es sich bei den Nebenlinien von Cu und Zn um *dasselbe* Phänomen handelt; eine chemische Modifikation, die Cu *und* Zn enthält. Der starke "chemical shift" der beobachteten neuen Cu-Zustände (bei fehlendem Cu(II)-Satellit) läßt auf Cu(I) in sehr enger Wechselwirkung mit ZnO schließen. Cu(I) in Cu₂O hat gegenüber Cu-Metall kaum einen "chemical shift"; die enge Wechselwirkung von Cu(I) mit ZnO müßte also dafür sorgen, daß es zu dem beobachteten "chemical shift" der Nebenlinien kommt. Eventuell sind die Cu(I)-Ionen aus Cu(0) in Clustern und kleinen Kristalliten durch die hohe CO₂- und Wasserbelastung entstanden und haben sich epitaxial auf der ZnO-Oberfläche in Form von zweidimensionalen Inseln angeordnet.

Messing scheidet als Erklärung für die beobachteten Nebenlinien aus zwei Gründen aus: Zum einen unterscheidet sich das Cu-Spektrum von Messing nach Burzynska (85) (symmetrischer 2p_{3/2}-Hauptpeak bei 933.1 eV) kaum von demjenigen von reinem metallischem Kupfer (symmetrischer 2p_{3/2}-Hauptpeak bei 932.8 eV). Außerdem ist nach der thermodynamischen Analyse der Messingbildung in Methanolsynthese-Katalysatoren von van Herwijnen und de Jong (88) bei dem vorliegenden hohen Wasserpartialdruck und nach den Messungen von Klier (89) das Auftreten von Messing im vorliegenden System auszuschließen.

Es ist aber möglich, daß es sich um die Lösung von Cu(I) in großer Menge in ZnO handelt. Die elektronische Struktur von ZnO müßte sich dadurch so stark verändern, daß es auch beim ZnO zu den beobachteten "chemical shifts" der Zn-Nebenlinien (s.o.) kommen kann. Leider gibt es in der Literatur kein XP-Spektrum dieser Cu(I)/ZnO-Modifikation. Dominiquez (90) findet die Lösung von 2-3 Atom-% Cu(I) in ZnO in einem selbst hergestellten Cu/ZnO-Katalysator für den oxidischen, reduzierten und mit Synthesegas der Zusammensetzung H₂/CO/CO₂=70/24/6 (bei 523 K, 75 bar) belasteten Zustand. Von Klier (89) wird diese Cu(I)-Modifikation sogar für die aktive Phase gehalten. Die Lösung von Cu(I) in ZnO, also der Ersatz eines Zn²⁺-Ions des Kristallgitters durch ein Cu⁺-Ion, wird begünstigt durch die isoelektronische Natur von Cu(I) und Zn(II). Der punktuelle Ersatz von Zn²⁺ durch Cu⁺ auf Gitterplätzen würde wegen der unterschiedlichen Ladung beider Ionen zu einem Defizit an positiver Ladung führen. Zur Erhaltung der Elektroneutralität wäre deshalb gleichzeitig die Existenz von O²⁻-Fehlstellen oder von Cu⁺ auf Zwischengitterplätzen notwendig. Nach der Theorie von Frost (41) wird die O²⁻-Fehlstellenkonzentration in der Oxid-Oberfläche durch die enge elektronische Wechselwirkung in der Metall/Halbleiter-Grenzfläche (sogenannte "Schottky-Barriers") um das 1000fache

gesteigert, wobei Frost diese Theorie auf eine Reihe von Metall/Oxid-Paarungen anwendet (Pd/Zr, Pd/Th, Cu/Zn, Cu/Zr, Cu/Th, Ag/Th, Au/Th, Pt/Th). Vorstellbar ist also, daß durch die enge Wechselwirkung von Cu mit ZnO eine hohe Anzahl von O²⁻-Fehlstellen in der Oberfläche erzeugt wird, die auf Grund der Forderung der Elektroneutralität eine Lösung von Cu als Cu⁺ in ZnO begünstigt.

Von Okamoto (42) wird eine andere Art der intensiven Wechselwirkung von Cu und ZnO diskutiert: Zweidimensionale, epitaxial auf der ZnO-Matrix verankerte Cu(I)/Cu(0)-"Inseln". Diese Modifikation wird auch von Tohji et al. (43) gefunden, der einen reduzierten Cu/ZnO-Katalysator mit EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) unter strömendem Wasserstoff und bei variabler Temperatur untersuchte. Allerdings beobachtet er bei 400 K eine reversible Umwandlung in kleine Cu-Cluster, die sich bei 673 K *irreversibel* in Cu-Kristallite umwandeln. Sankar et al. (113) finden mit EXAFS im mit Wasserstoff bei 523 K reduzierten Katalysator Cu⁺ auf *Zwischengitterplätzen* im ZnO, außerdem eine Cu₂O-ähnliche Phase, die man sich eventuell als Cluster auf der ZnO-Oberfläche vorstellen kann, und als dritte Phase Cu-Metall. Zu berücksichtigen ist, daß Okamoto, Tohji und Sankar kein Synthesegas, sondern nur Wasserstoff bei atmosphärischem Druck zur Behandlung des Katalysators verwendeten. Die Untersuchung von Sankar fand bei Umgebungstemperatur statt. Insofern ist die Relevanz dieser Ergebnisse für den Zustand des Katalysators bei Reaktionsbedingungen eine offene Frage.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die beobachtete enge Cu/Zn-Wechselwirkung ist, daß die Cu-Kristallite im Laufe der Alterung unter starkem Wassereinfluß zunächst von einer ZnO-Monoschicht bedeckt werden, die sich von der Cu-ZnO-Grenzfläche ausgehend auf dem Cu-Kristallit ausbreitet. Dabei kommt es zu einer engen Wechselwirkung der obersten Cu-Schicht mit der darüberliegenden ZnO-Monolage, die die parallele Entwicklung der Cu- und Zn-Nebenlinien im XPS-Spektrum verursacht. Durch Fortschreiten des Sintervorgangs wird diese ZnO-Schicht allmählich dicker, so daß das darunterliegende Cu für XPS schließlich nicht mehr erreichbar ist, wie in Bild 37 dargestellt.

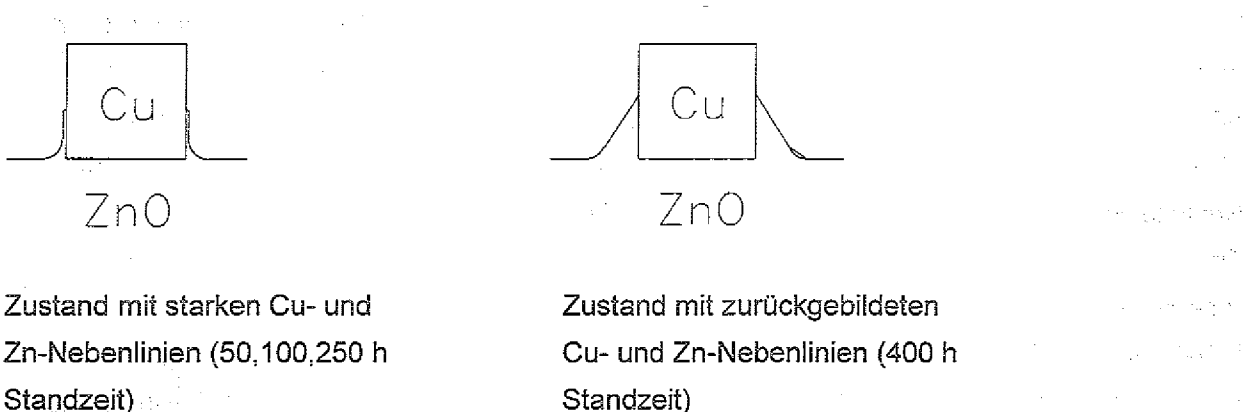


Bild 37: Mögliche Erklärung für die beobachteten neuen Cu/Zn-Zustände

Dies wäre eine Erklärung für die bei 400 h Standzeit zurückgebildeten Nebenlinien. Diese Hypothese wird gestützt durch das Ergebnis der Analyse der Cu-Kristallitform (siehe S.51), in der die Tendenz der Cu-Kristallite zum "Einsinken" in die ZnO-Matrix festgestellt wurde. Ein vielleicht vergleichbares Phänomen, nämlich die Bedeckung von Metallkristalliten durch eine oxidische Matrixschicht, wurde für Pt/TiO₂ zuerst entdeckt und wird in der Literatur "strong metal support interaction" (SMSI) genannt (siehe Baker et al. (92)). Es tritt in reduzierender Atmosphäre auf und geht einher mit einer unvollständigen Reduktion der Oxide, also zum Beispiel von TiO₂ zu "TiO_x" mit $x < 2$ (93). Laut Ruckenstein (93) wird SMSI auch bei Ta₂O₅ und V₂O₅ beobachtet, nicht aber bei SiO₂, Al₂O₃, MgO und ZrO₂, ein Hinweis darauf, daß schwer reduzierbare Oxide wie die letzteren nicht zu SMSI neigen. Spencer (94) findet, daß die Kupferoberfläche von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren, die 0.1-5 Gew.-% Kobalt enthalten, auf eine SMSI-ähnliche Weise von einer oxidischen Kobaltspezies teilweise bedeckt wird und für die Chemiesorption und Methanolsynthese dann nicht mehr zur Verfügung steht. Er erwähnt aber auch, daß bei Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren ohne diesen Zusatz bisher kein SMSI-Effekt beobachtet wurde. ZnO kann in Verbindung mit Kupfer durch reinen Wasserstoff schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen zu Messing reduziert werden als reines ZnO zu Zn (580 K im Vergleich zu 700-800 K, siehe (95,96)). Allerdings wurde die Bildung von Messing *in situ* aus thermodynamischen Gründen und nach der Analyse der XPS-Spektren für den vorliegenden Katalysator ausgeschlossen. Es kann aber abschließend nicht ausgeschlossen werden, daß sich auf Grund einer starken Wechselwirkung von Cu(I) (auf den Cu-Kristallitoberflächen entstanden durch die starke Wasser- und CO₂-Belastung) und ZnO eine ZnO-Monoschicht auf dem Kupfer bildet.

3.4.4 Zusammenfassung

Mit XPS läßt sich die Oberfläche einer Probe qualitativ chemisch analysieren, wenn es entsprechende Referenzpeaks gibt, die eine Identifizierung einzelner Peaks ermöglichen. An Hand der Messungen mit dem nur reduzierten Katalysator wird deutlich, daß es möglich ist, eine in einem Differentialreaktor behandelte Katalysatorprobe ohne merkliche Autoxidation der Oberfläche durch Luft der XPS-Messung im Hochvakuum zuzuführen. Dies bedeutet, daß der Zustand der Probenoberfläche in der XPS-Hochvakuumkammer demjenigen *in situ* chemisch zumindest sehr ähnlich ist. Bei Wasserbelastung des Katalysators im Differentialreaktor treten bei Cu und Zn Nebenlinien bei höheren Bindungsenergien **in paralleler Entwicklung auf**. Zwar ist es auf Grund der Lage des 2p_{3/2}-Kupferformiatpeaks möglich, daß es sich bei den auftretenden Cu-Nebenlinien auf dem Katalysator um Kupferformiat handelt. Diese Deutung erklärt aber nicht die sehr auffällige, parallele Entwicklung der Cu- und Zn-Nebenlinien bei Wasserbelastung. Da es eindeutig zuzuordnende Referenzpeaks aus der XPS-Literatur nicht gibt, kann die Frage nach der Natur der sich in den Nebenlinien manifestierenden Spezies nicht abschließend geklärt werden, sondern muß zukünftigen Messungen unter Einbeziehung des

Auger-Spektrums der Probe, vorbehalten bleiben (Auger-Spektroskopie: Messung von Elektronen, die durch Relaxationsprozesse nach der Erzeugung eines Ions durch Photoemission (XPS) emittiert werden).

Die Cu- und Zn-Nebenlinien werden erst bei dem höchsten Wasserpartialdruck von 3 bar sehr auffällig. Bei diesem Wasserpartialdruck war, wie in Bild 17 auf Seite 50 zu sehen ist, der Einfluß des Wasserpartialdrucks auf das Sintern der Cu-Phase auch erst deutlich sichtbar. Durch den massiven Sinterprozeß, der von Wasser beschleunigt wird und hauptsächlich in den ersten 200-300 h stattfindet, hatte sich die Cu-Oberfläche während der ersten 400 h Standzeit bei 3 bar Wasserpartialdruck auf ungefähr die Hälfte reduziert (siehe Seite 50). In dieser Zeit des massiven Sinterns ist die Nebenlinienintensität von Cu und Zn sehr stark. Die deutliche Verlangsamung des Sinterprozesses nach 200-300 h geht auffälligerweise einher mit einer weitgehenden Zurückbildung der neuen Cu-/ZnO-Zustände bei 400 h und 3 bar Wasserpartialdruck. Aus diesen beiden Beobachtungen könnte der Schluß gezogen werden, daß das durch das Wasser beschleunigte Sintern der Cu-Phase mit dem Auftreten der neuen Cu-Spezies in den Nebenlinien in Verbindung steht und daß das Kupfer in der neuen Modifikation auf der Katalysatoroberfläche mobiler ist als Cu(0), das in dem Hauptpeak bei 932.8 eV repräsentiert ist. In dem nächsten Kapitel über die Messungen mittels Ramanspektroskopie soll die verstärkte Mobilität von Cu(I) gegenüber Cu(0) an Hand der auf der Kupferoberfläche vorhandenen Adsorbate, insbesondere des adsorbierten Wassers, näher beleuchtet werden.

Die Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung des Alterungsverhaltens erwies sich als erfolgreich und ihr Potential für die Erklärung von Alterungsvorgängen ist auf Grund von materiellen und zeitlichen Begrenzungen in dieser Arbeit noch lange nicht ausgeschöpft. Im Ausblick (Kapitel 5) werden weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen.

3.5 Ramanspektroskopie

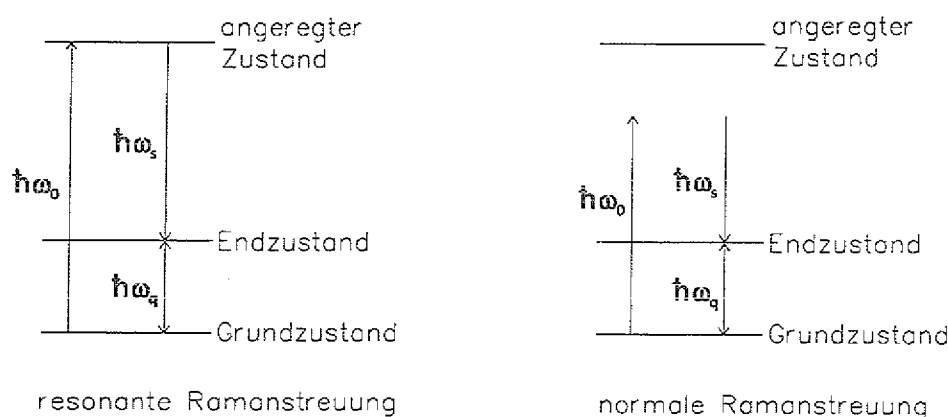
Zunächst wird ein kurzer allgemeiner Überblick über die Methode und die Gründe ihrer Auswahl gegeben, es folgt eine Beschreibung des Meßsystems und eine differenzierte, beispielhafte Analyse eines Ramanspektrums. Eine Diskussion der Katalysatoralterung im Licht der Ramanspektroskopie schließt sich an.

Es gibt zwei optische Methoden zur Untersuchung der Schwingungsstruktur von adsorbierten Molekülen: Ramanspektroskopie (RS) und Infrarotspektroskopie (IRS). Deshalb werden beide Methoden in der Katalyseforschung angewandt, IRS wesentlich häufiger als RS. In einem System aus Gas und Festkörper ist die Ramanstreuung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche erheblich stärker als diejenige der freien Gasmoleküle. Deshalb eignet sich die RS vorzüglich für die *in-situ*-Untersuchung von katalytischen Prozessen, die typischerweise unter erhöhtem Druck ablaufen. Bis zur Entdeckung der "Oberflächenverstärkten Ramanstreuung" (SERS, surface enhanced Raman scattering) Mitte der siebziger Jahre spielte die RS wegen ihrer geringen Empfindlichkeit nur eine untergeordnete Rolle bei der Untersuchung von adsorbierten Molekülen auf metallischen Oberflächen. Auf diesen Effekt der Oberflächenverstärkung, der nur in der RS gefunden wird, wird weiter unten näher eingegangen. Wokaun (97) und Otto (98) geben in ihren Übersichtsartikeln einen Überblick über das Phänomen der Oberflächenverstärkung (SERS).

Der spezielle Grund für die Auswahl der RS in dieser Arbeit liegt in der Möglichkeit, die **Wasseradsorption in situ** untersuchen zu können. Dies ist wegen der im IR-Spektrum sehr "breiten" Adsorption von *gasförmigem* Wasser, die die Schwingungsmoden von adsorbierten Spezies auf der Festkörperoberfläche überdecken kann, bei IRS nicht möglich. Demgegenüber ist *flüssiges* und insbesondere *gasförmiges* Wasser ein sehr schlechter Ramanstreuer, nicht aber *adsorbiertes* Wasser, wenn Oberflächenverstärkung vorliegt. Wie in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde, ist Wasserdampf wahrscheinlich diejenige Gaskomponente, die das gasphasenverstärkte Sintern des hier untersuchten Katalysatorsystems verursacht.

Beim Ramaneffekt werden Photonen mit der Energie $h\omega_0/2\pi$ eingestrahlt und eine frequenzverschobene, diffuse Streustrahlung beobachtet. Die frequenzverschobene Strahlung kann längerwelliger (Stokes-Streuung) oder kürzerwelliger (Anti-Stokes-Streuung) sein. Im ersten Fall erfolgt eine Elementaranregung, im letzten Fall gibt eine Elementaranregung ihre Energie an die Strahlung ab. Sowohl eine Schwingung eines adsorbierten Moleküls als auch ein Phonon (kollektive Schwingung von Atomen im Festkörper) ist eine solche Elementaranregung. Der Ramaneffekt ist vereinfacht in Bild 38 auf der nächsten Seite dargestellt. Das einfallende Photon erzeugt im ersten Schritt einen virtuellen (im normalen Ramaneffekt) oder reellen (im resonanten Ramaneffekt)

Elektronenübergang. Im zweiten Schritt koppelt die virtuelle oder reelle Elektronenanregung mit den verschiedenen Schwingungen oder Phononen, und im dritten Schritt wird die energetisch verschobene Streustrahlung emittiert. Ihre Energieverschiebung ist ein Maß für die angekoppelte Molekülschwingung oder das Phonon. Im Vergleich zu der normalen Ramanstreuung kann die resonante Ramanstreuung um mehrere Größenordnungen intensiver sein. Ein Molekül in der Gasphase mit n Atomen hat $3n-6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Hinzu kommen jeweils drei Rotations- und Translationsfreiheitsgrade, die bei der Adsorption ebenfalls zu Schwingungen ("frustrierte" Translationen und Rotationen) werden, so daß ein adsorbiertes Molekül insgesamt $3n$ Freiheitsgrade besitzt. Alle können prinzipiell mittels Ramanspektroskopie detektiert werden. Gewöhnlich teilt man die Schwingungen von adsorbierten Molekülen in Streck- und Deformationsschwingungen ein: Streckschwingungen sind periodische Änderungen der Atomabstände, Deformationsschwingungen sind periodische Änderungen der Bindungswinkel zwischen benachbarten Bindungen.



$\hbar\omega_0$ = Energie der anregenden Laserstrahlungsquanten

$\hbar\omega_s$ = Energie der diffus reflektierten Strahlung

$\hbar\omega_q$ = Energie der angeregten Schwingung

Bild 38: Elektronenanregung im Raman effekt

3.5.1 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS)

Bei einigen metallischen Oberflächen kann eine zusätzliche, enorme Verstärkung des Ramansignals auftreten. Dieser oberflächenverstärkte Raman effekt wurde bei auf Silber adsorbiertem Pyridin zuerst entdeckt, tritt aber auch bei Gold und den katalytisch wichtigen Metallen Kupfer, Nickel und Platin auf. Auf Silber zeigt sich eine Verstärkung des Ramansignals (im Vergleich zum nicht-oberflächenverstärkten, resonanten Raman effekt) von bis zu 10^7 , bei Kupfer und Gold werden Verstärkungsfaktoren von 10^3 - 10^4 beobachtet. Die Ursachen des oberflächenverstärkten Raman effekts sind noch nicht eindeutig geklärt.

Eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung dieses Effekts bei Kupfer, Silber und Gold scheinen die Oberflächenplasmonen zu spielen, die durch den Laserstrahl resonant angeregt werden können. Oberflächenplasmonen kann man anschaulich als Elektronendichtefluktuationen des "Elektronengases" im metallischen Festkörper verstehen. Nur bei einer **definierten Oberflächenrauigkeit** (typische Teilchengrößen für ein SERS-aktives Substrat sind 3-50 nm, die typische Cu-Kristallgröße des untersuchten Katalysators ist 10-15 nm) koppeln die Oberflächenplasmonen an das eingestrahlte Laserlicht an. Für ihre Existenz ist entscheidend, daß die Elektronen des Elektronengases im Metall als nahezu freie Elektronen betrachtet werden können und daß keine Dämpfung der Oberflächenplasmonen durch elektronische Interbandübergänge stattfindet. Bei den SERS-aktiven Metallen Ni und Pt kann man sich den auftretenden oberflächenverstärkten Ramaneffekt nicht mit dem elektrodynamischen Verstärkungsmechanismus über Oberflächenplasmonen erklären. In diesem Fall treten vermutlich durch **Chemisorption** lokal induzierte Elektronenübergänge auf; dies wird als sogenannte "chemische Ramanverstärkung" bezeichnet. Beide Verstärkungsmechanismen sind stark wellenlängenabhängig mit mehr oder weniger scharfen Resonanzen.

3.5.2 Ramanstreuung am Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ *in situ*

Bei der Ramanspektroskopie ist das Ausnutzen von **elektronischen Resonanzen** von entscheidender Bedeutung für die Empfindlichkeit der Methode. In dem vorliegenden System gibt es mehrere Möglichkeiten für solche Resonanzen:

a) Bandübergang von ZnO

Der Bandübergang von ZnO liegt bei 3.4 eV, dies entspricht einer Laserwellenlänge von 365 nm (UV-Laser). Wird RS an diesem Bandübergang betrieben, sieht man vorwiegend Schwingungsmoden von Adsorbaten auf ZnO. Ein UV-Laser stand aber nicht zur Verfügung, so daß diese Resonanz nicht ausgenutzt werden konnte.

b) Plasmonen in Cu-Clustern (—> **SERS**)

An kleinen Cu-Teilchen an der Grenzfläche zu ZnO kann oberflächenverstärkte Ramanstreuung auftreten, die auf der resonanten Anregung von Oberflächenplasmonen im Kupfer beruht. Die genaue energetische Lage dieser Resonanz ist von der Teilchengröße und -form und dem umgebenden Adsorbat abhängig. Es gibt Hinweise, daß sie im roten bis nahen infraroten Spektralbereich (600-1000nm) liegt (siehe hierzu Miller et al. (99), Akemann (100), Chase et al. (101)).

c) Lokalisierte Zustände von Cu^0, Cu^+ in ZnO

Cu -Atome oder -Ionen können in ZnO -Kristallite auf Gitter- und Zwischengitterplätze diffundieren. Diese Atome bzw. Ionen besitzen lokalisierte Elektronenzustände innerhalb der Bandlücke von ZnO , ein Phänomen, das von der Dotierung von Halbleitern her bekannt ist und für das System Cu/ZnO von Mokwo et al. (102) und Robbins et al. (103) erwähnt wird. Die resonante Anregung dieser Zustände erfordert Licht der Wellenlänge 500-550 nm.

d) Bandübergang von Cu_2O

Das Vorhandensein von Cu(I) auf der Katalysatoroberfläche *in situ* ist aus der Literatur (siehe Kapitel 2.2) bekannt und wurde mittels XPS (siehe Kapitel 3.4) nachgewiesen. Kupfer-(I)-oxid besitzt als Halbleiter einen Interbandübergang. Um 590 nm kann an diesem Elektronenübergang resonante Ramanstreuung betrieben werden (siehe Compaan et al. (104)). Für diese Resonanz ist allerdings das Auftreten von Cu_2O -Kristalliten und nicht nur eine oxidierte Kupfermetalloberfläche notwendig.

Da die Ramanstreuung eine starke Abhängigkeit von der Laserwellenlänge zeigt, ist eine Variation der Laserwellenlänge sehr wichtig. Bild 39 gibt einen schematischen Überblick über die verwendete Apparatur, die speziell für diese Messungen aufgebaut wurde. Als Erregerquellen dienten ein 5 W-Argonlaser und ein 20 W-Kryptonlaser der Firma Coherent Radiation GmbH. Bei den Experimenten wurden die Linien 488 nm und 514.5 nm des Argonlasers und die Linien 647 nm und 676 nm des Kryptonlasers verwendet.

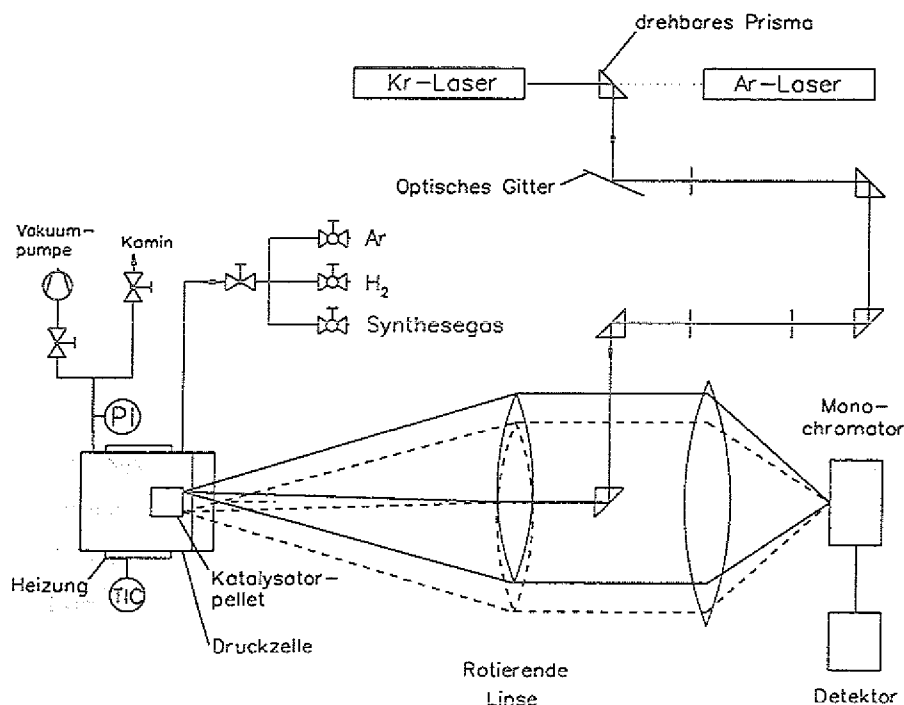


Bild 39: Verwendete Ramanapparatur (schematisch)

Die Plasmalinien wurden mittels eines optischen Gitters kombiniert mit drei Blenden und einem optischen Weg von ungefähr 3 m quantitativ ausgeblendet. Die Spektren wurden mit der 1. Ordnung des Gitters in Rückstreugeometrie aufgenommen. Um eine Aufheizung des Katalysatorpellets durch den auftreffenden Laserstrahl so gering wie möglich zu halten, wurde der Laserstrahl mittels einer exzentrisch rotierenden Linse ($f = 200$ mm, Rotationsfrequenz ca. 20/sec) in Form eines Kreises von ungefähr 2 mm Durchmesser auf der Probe herumgeführt, ein Prinzip, das schon 1974 von Zimmerer et al. (105) erwähnt wurde. Die gleiche Linse sammelte das Streulicht in Form eines parallelen Lichtbündels, das mit einer zweiten Linse mit 400 mm Brennweite auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wurde. Als Monochromator diente ein Czerny-Turner-Doppelgitter-Monochromator mit holographischen Gittern für den Bereich 300-800 nm und 1800 Strich/mm. Als Detektor wurde ein Peltier-gekühlter GaAs-Photomultiplier mit einer Dunkelcountrate von ungefähr 10 Photocounts pro Sekunde verwendet.

Das Katalysatorpellet wurde nach den Belastungsversuchen aus dem Differentialkreislaufreaktor unter Hexan-Schutz ausgebaut (siehe Seite 47) und in die Druckzelle eingebaut. Die Druckzelle wurde in den Strahlengang gehängt und nach dem Ausspülen des Hexans mit Argon über Nacht bei 513 K ausgeheizt und evakuiert. Für die Messungen wurden 20 bar Synthesegasdruck bei 513 K eingestellt. Während der Messung strömte kontinuierlich ein Synthesegasstrom ($H_2/CO_2=4/1$) von ungefähr $1.2 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (bei Reaktionsbedingungen) durch die Druckzelle, die ein inneres Volumen von 13.6 cm^3 besitzt. Somit findet etwa alle 10 sec ein Austausch des Gasinhalts der Druckzelle statt, wodurch das Anreichern von Reaktionsprodukten, die eine zusätzliche starke Alterung des Pellets bewirken könnten, vermieden wird.

3.5.3 Identifizierung von Oberflächenspezies

Eine Schwingung wird eindeutig charakterisiert durch ihre Eigenfrequenz ν beziehungsweise ihre Energie $h \cdot \nu$. Im Ramanspektrum erscheint diese Schwingung als Peak, der um eine bestimmte Wellenzahl (= Anzahl der Schwingungen pro cm) gegenüber der Laserwellenzahl verschoben ist. Diese Verschiebung ist proportional der von der Schwingung aufgenommenen Energie. Wenn aus Literaturdaten oder früheren Messungen die Lage dieser einen Schwingung im Ramanspektrum, also ihre Energie, bekannt ist, kann sie identifiziert werden. Im Regelfall wird sich die Energie einer Schwingung in einem Molekül aber ändern, sobald es auf einer Oberfläche chemisorbiert wird. Deshalb treten bei der Zuordnung von Peaks zu Schwingungen im Falle der Chemisorption eine Reihe von Komplikationen auf.

- a) Es werden lokalisierte, kovalente Bindungen zwischen adsorbiertem Molekül und Oberfläche und in der Oberfläche induziert, die zusätzliche Schwingungsübergänge ermöglichen. Durch die Molekül-Oberflächen-Bindung kann sich auch die Symmetrie des Moleküls ändern.
- b) Die Bindungsverhältnisse im Molekül ändern sich, es kommt zu Verschiebungen im Schwingungsspektrum.
- c) An der Oberfläche existieren unterschiedliche Adsorptionsplätze, es kommt zu einer Aufspaltung von Linien, wo im Falle des freien Moleküls nur eine Linie vorhanden ist.
- d) Durch die Chemisorption können normalerweise optisch inaktive Oberflächenphononen optisch aktiv werden.

Je weiter die entsprechende Bindung im chemisorbierten Molekül von der Oberfläche entfernt ist, desto geringer wird die Verschiebung auf Grund der Chemisorption sein. Valenzschwingungen (= Streckschwingungen) wie zum Beispiel $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$ und $\nu(\text{C=C})$ sind einfacher zu identifizieren als Deformationsschwingungen, weil sie in der Regel von der Umgebung in geringerem Maße beeinflusst werden. Zur Identifizierung von Valenzschwingungen in chemisorbierten Molekülen können in einigen Fällen deshalb sogar Messungen an freien Molekülen herangezogen werden. Kristallfehler wie zum Beispiel Kristallitgrenzen, Fehlstellen und Versetzungen, die in technischen Katalysatoren sogar erwünscht sind, wirken sich über die Verletzung der Translationsinvarianz erheblich auf die Oberflächenphononen aus, indem sie diese stören oder aufhalten. Hieraus resultiert die im Vergleich zu Peaks von Adsorbatmolekülen relativ breite Peakstruktur von Phononen. Der Temperatureinfluss wirkt sich in dem hier betrachteten Bereich ($T=513\text{ K}$) nur in vernachlässigbarer Weise auf die Schwingungsfrequenz aus.

An dieser Stelle soll zunächst am Beispiel des Formiat die Zuordnung der gemessenen Peaks zu den entsprechenden Schwingungen diskutiert werden. Wie in Kapitel 2 in der Literaturübersicht erwähnt wurde, gilt Formiat als langlebigste und wichtigste Übergangsspezies bei der Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid. Auf der nächsten Seite sind drei Spektren der gleichen Katalysatorprobe abgebildet, die 100 h lang mit 3 bar Wasserpartialdruck bei Referenzbedingungen (siehe Kapitel 3.2.4.1) belastet wurde. Die verwendete Laserwellenlänge steht rechts neben dem jeweiligen Spektrum. Aufgetragen ist I, die Anzahl der Photocounts pro Kanal (in der Regel entsprach ein Kanal 4 cm^{-1}), über der Wellenzahl ν . An Hand dieser Spektren kann nun auf das Vorhandensein von Formiat geschlossen werden.

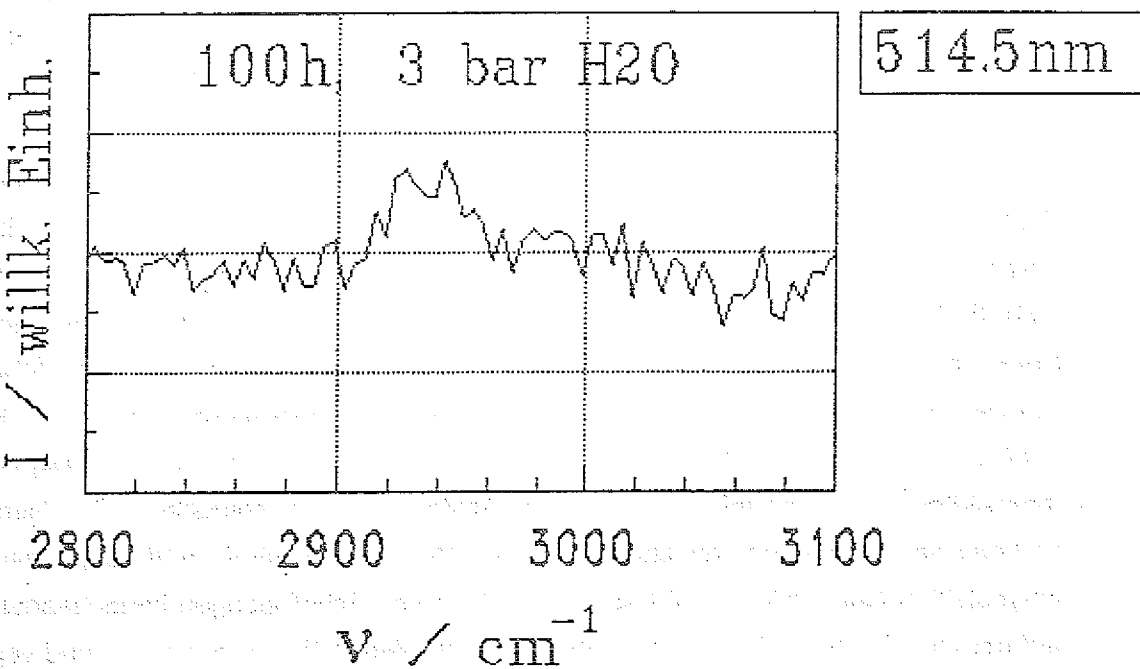
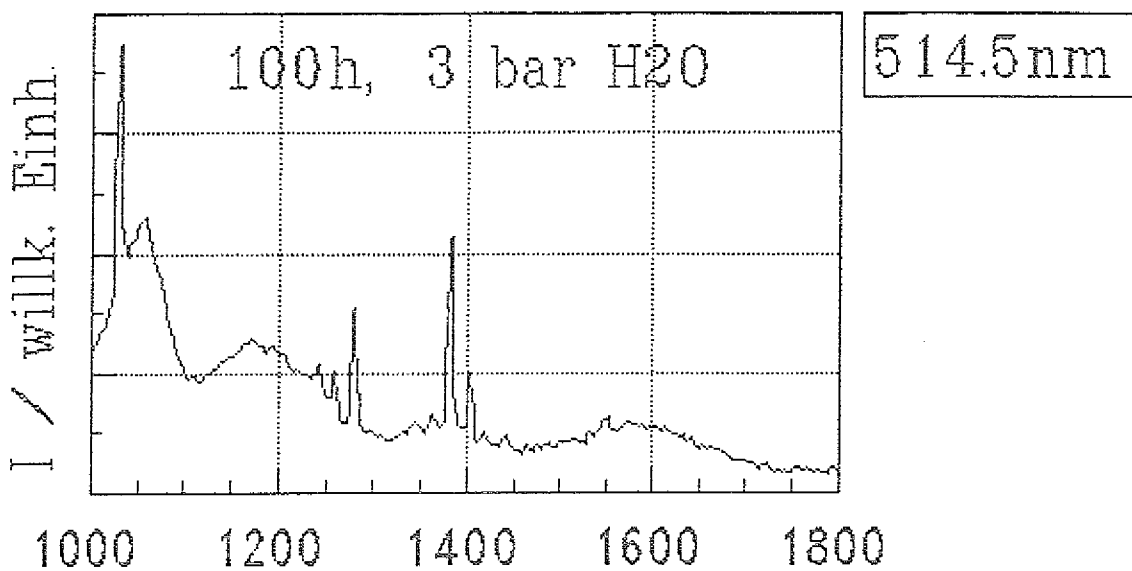
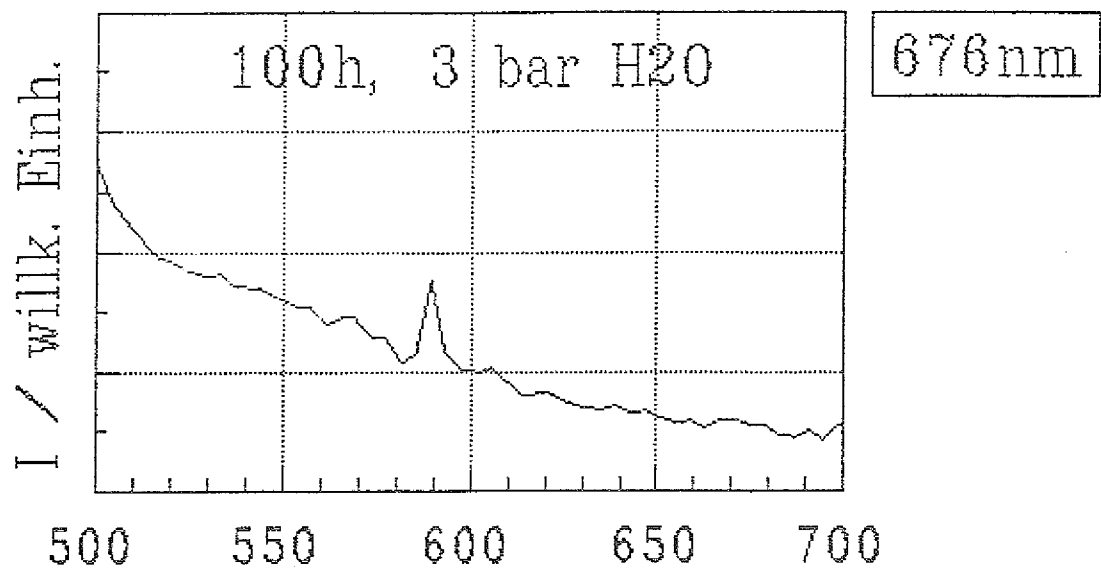


Bild 40: Ramanspektren des gealterten Katalysators zum Nachweis des Formiats

Tabelle 4: Schwingungsmoden des Formiats in cm^{-1}

Formiat auf Al_2O_3 aus (106)	Formiat auf Cu(100) aus (107)	Cu/ZnO/ Al_2O_3 , siehe Bild 40	Zuordnung
-	760	590	$\delta(\text{OCO})$
1038	-	1032	$\delta(\text{CH})_{\text{a.d.E.}}$
1370	1330	1280	$\delta(\text{CH})_{\text{i.d.E.}}$
1456	-	1380	$\nu(\text{COO})_{\text{sym.}}$
1580	1640	1550	$\nu(\text{COO})_{\text{antisym.}}$
2875	2840, 2910	ca. 2940	$\nu(\text{CH})$

(ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, i.d.E. = in der Molekülebene, a.d.E. = aus der Molekülebene, sym. = symmetrisch)

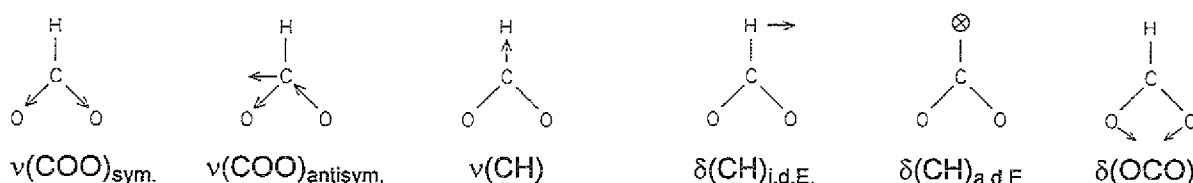


Bild 41: Die sechs Schwingungsmoden des freien Formiats in schematischer Darstellung

In der einfachsten Näherung wird das Formiat-Ion als freies Molekül ohne Bindungen an die Oberfläche betrachtet. Als vieratomiges Molekül besitzt es sechs Schwingungsfreiheitsgrade, die in Bild 41 zu sehen sind.

In Tabelle 4 sind die sechs Schwingungen des freien Formiatmoleküls den gemessenen Peaks zugeordnet. Zum Vergleich herangezogen werden Messungen aus der Literatur mit inelastischer Elektronentunnelspektroskopie (Formiat auf Al_2O_3 , siehe (106)) und inelastischer Elektronenstreuung (Formiat auf Cu(100), siehe (107)). Wie in dem mittleren Spektrum auf der vorigen Seite zu sehen ist, besteht die symmetrischen COO-Streckschwingung bei 1385 cm^{-1} und der C-H-Deformationsschwingung in der Ebene bei 1280 cm^{-1} aus einem Multiplet verschiedener Schwingungsübergänge. Auffällig ist, daß die Intensitäten der Linien mit zunehmendem Abstand von der stärksten Linie kleiner werden und daß der Abstand untereinander gleich ist. Als Erklärung für ihr Auftreten kommt bei dem eingestellten Gasdruck von 20 bar die Kopplung von Schwingungen benachbarter Moleküle auf der Oberfläche in Frage. Benachbarte Formiat-Moleküle können auf Grund von van-der-Waals-Kräften bezüglich der beiden betroffenen Schwingungen ($\delta(\text{CH})_{\text{i.d.E.}}$, $\nu(\text{COO})_{\text{sym.}}$) nur gleichphasig oder gegenphasig schwingen, was eine geringe Energieverschiebung

gegenüber der Schwingung eines einzelnen Formiatmoleküls zur Folge hat. Bei einem Ensemble von mehreren Formiatmolekülen gibt es eine bestimmte Anzahl von Koppelschwingungen, die von der Anzahl der Ensemble-Moleküle und ihrer geometrischen Lage zueinander abhängt. Multiplets treten bei der C-H-Deformationsschwingung aus der Ebene bei 1032 cm^{-1} nicht auf, während dagegen bei der antisymmetrischen COO-Streckschwingung bei 1550 cm^{-1} wegen der geringen Streuintensität keine Aussage möglich ist. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Das Auftreten solcher Multiplets könnte in zukünftigen Messungen als Maß für den Bedeckungsgrad mit dem jeweiligen Molekül verwendet werden.

Die Zuordnung der in der Molekülebene liegenden OCO-Deformationsschwingung bei 590 cm^{-1} ist unsicher. Diese Schwingung wird am meisten durch die Chemisorption beeinflusst, denn an den Sauerstoffatomen ist das Molekül wahrscheinlich an die Oberfläche gebunden. Hierdurch könnte die starke Abweichung im Vergleich zu dem Referenzfall (Formiat auf Cu(100)) zu erklären sein. Auf Grund der in dieser Weise möglichen Identifizierung der Formiatschwingungen ist dieses Molekül wahrscheinlich gemäß Fall I in Bild 41a an zwei Kupferatome gebunden (da es mit den verwendeten Laserwellenlängen für ZnO keine Ramanresonanz gibt, scheidet dieses als Substrat aus, siehe Seite 73). Die C-O-Doppelbindung des Formiats ist delokalisiert und folglich beide C-O-Bindungen gleichwertig. Die Bindung des Formiats über eine OCO-Brücke an nur ein Kupferatom (Fall II in Bild 40a) erforderte Kupfer in der Oxidationsstufe II, das aber gemäß der XPS-Analyse in Kapitel 3.4 nicht gefunden werden konnte. Die letzte Möglichkeit in Fall III bedeutet, daß die beiden C-O-Bindungen nicht gleichwertig sind und die Doppelbindung nicht delokalisiert ist, was aber eine andere Schwingungskonstellation ergibt als die gemessene.

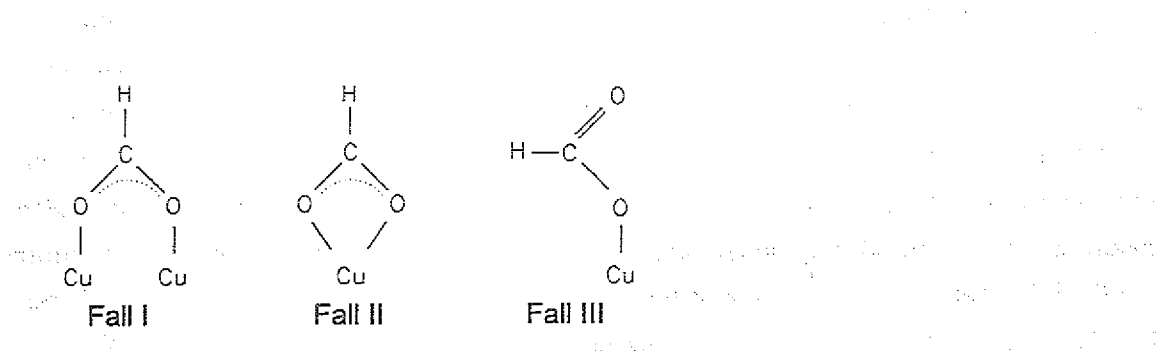


Bild 41a: Mögliche Formiatformen auf Kupfer

3.5.4 Auswirkung der Alterung auf das Ramanspektrum

In den folgenden Bildern werden die Spektren von drei Katalysatorproben unterschiedlichen Alterungszustands (reduziert, 100 h bei 3 bar H_2O und 400h bei 3 bar H_2O) miteinander verglichen. Unter "reduziert" ist zu verstehen, daß das Pellet im Differentialkreislaufreaktor reduziert und wie üblich unter Hexan-Schutz in die Druckzelle eingebaut wurde. Durch die sich anschließende Synthesegasbelastung während der Messung der Ramanspektren kommt es selbstverständlich auch bei dem "reduzierten" Pellet zu einer Alterung. Die Aufnahme der Spektren konnte bis zu drei (Meß-)Tage in Anspruch nehmen, dies entspricht ungefähr 20 h Synthesegasbelastung. Nachts wurde die Druckzelle bei Raumtemperatur mit Argon gespült, um die Alterung des Katalysators in der Ramanapparatur so gering wie möglich zu halten. Während der Messung wurde die Alterung durch den kontinuierlichen Synthesegasstrom, der etwa alle 10 sec zu einem vollständigen Austausch des Gasinhalts der Druckzelle führte und somit die Anreicherung der Reaktionsprodukte (Wasser, Methanol und Kohlenmonoxid) verhinderte, begrenzt. Insofern kann man dem "reduzierten" Pellet nicht eine Oberfläche im reduzierten Zustand zusprechen, sondern eine solche im Zustand sehr geringer Alterung.

Die absolute Intensität der Peaks in Photocounts pro Kanal ist bei verschiedenen Pellets sehr unterschiedlich, weil nach jedem Probenwechsel, der mit der Abnahme der Zelle von der optischen Bank verbunden war, der Strahlengang von Probe zu Monochromator-Eintrittsspalt neu eingestellt werden mußte. Da die absolute Intensität des auf den Eintrittsspalt fokussierten Streulichts der Probe stark von dem genauen Verlauf des Strahlengangs abhängig ist, wirken sich schon sehr geringe Abweichungen vom vorherigen Strahlenverlauf gravierend auf die absolute Intensität des Ramansignals aus, nicht aber auf das Signal/Rausch-Verhältnis, also die relative Intensität. Um trotzdem eine gute Vergleichbarkeit der Intensität der Spektren zu erreichen, wurde in allen Spektren durch Anpassen des Maßstabes der Y-Achse das Untergrundrauschen auf ungefähr das gleiche Niveau gebracht. Auf Grund dieser Anpassung wurden die Einheiten für die Photocountzahl (Größe I an der Y-Achse) weggelassen. Notwendige Bedingung für diese Anpassung ist, daß die Probe selbst die Quelle des Untergrundrauschens ist. Dies ist der Fall. Als Gründe dafür kommen zum Beispiel die große Rauigkeit der Pelletoberfläche und Verunreinigungen, die bei industriellen Katalysatoren nicht ausbleiben können, in Frage.

Cu_2O

In Bild 42 auf der nächsten Seite ist bei einer Standzeit von 400 h das Auftreten eines Doppelpeaks bei 230 und 250 cm^{-1} zu sehen. Reydellet et al. (108) finden Cu_2O -Phononen im Bereich von 200-250 cm^{-1} und 600-700 cm^{-1} , außerdem ist gemäß der XPS-Analyse des

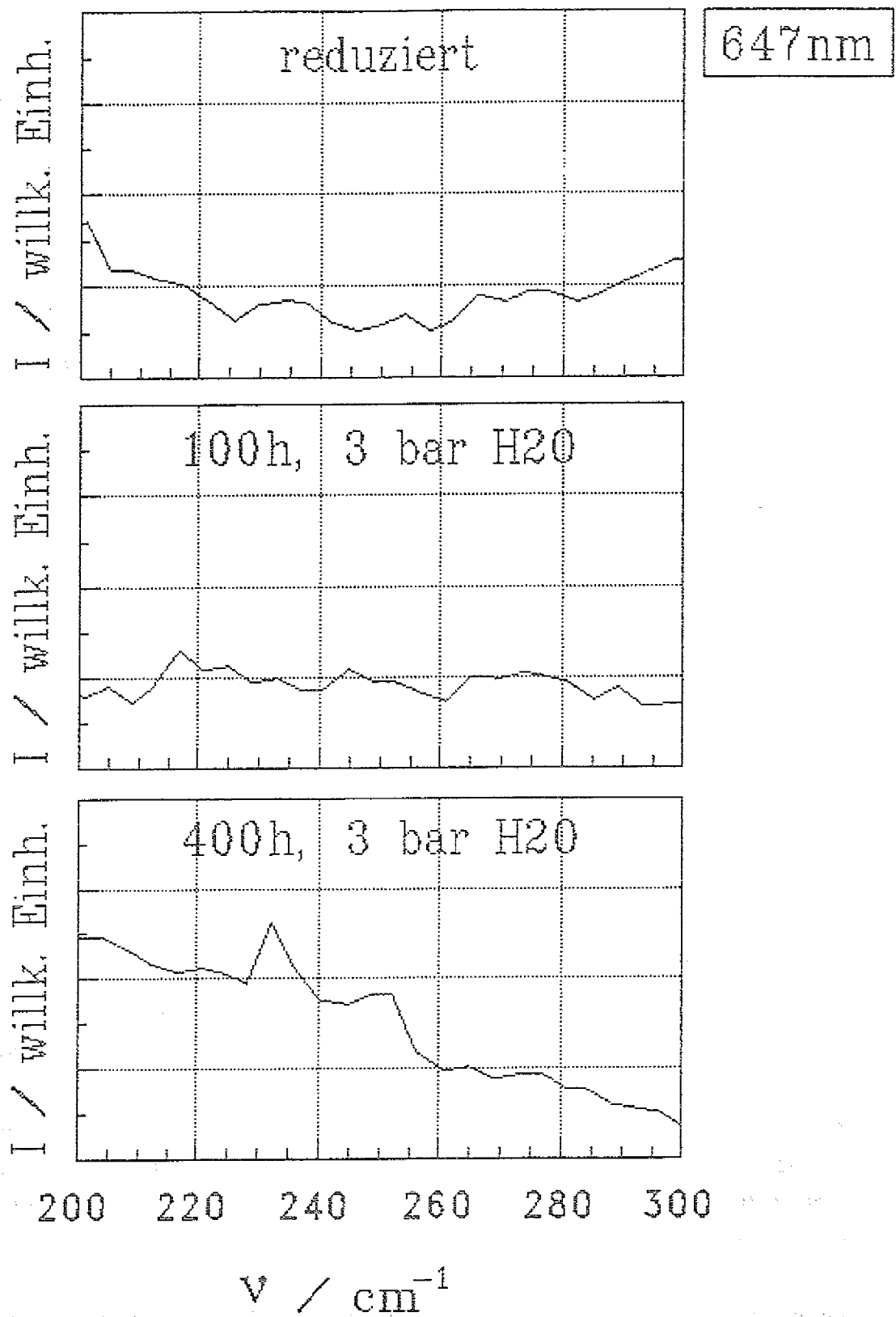


Bild 42: Bildung von Cu_2O auf dem Katalysator bei Anregung mit 647 nm

gealterten Katalysators (siehe Kapitel 3.4) und der in der Literaturübersicht erwähnten teilweisen Aufoxidation der Katalysatoroberfläche *in situ* mit Cu(I) zu rechnen. Eine Zuordnung des Doppelpeaks bei 230 und 250 cm^{-1} zu Cu_2O ist deshalb möglich. Bei geringerer Standzeit scheint die Menge an Cu_2O noch zu gering für einen eindeutigen Ramanpeak zu sein, während sich bei 400 h eindeutig Cu_2O gebildet hatte.

Formiat

Die Bilder 43 und 44 zeigen adsorbiertes Formiat in verschiedenen Spektralbereichen bei 514.5 und 488 nm im Alterungsvergleich. Die Zuordnung der einzelnen Linien erfolgte im vorigen Kapitel 3.5.3. Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS) tritt bei dem reduzierten Katalysator auf, wird bei der 100 h gealterten Probe sehr stark und verschwindet fast bei dem 400 h lang gealterten Katalysator. Wie in Kapitel 3.5.1 erläutert, gibt es für SERS zwei mögliche Mechanismen: Die elektrodynamische Verstärkung und die chemische Verstärkung.

a) Elektrodynamische Oberflächenverstärkung

Die zeitliche Entwicklung des Ramanspektrums in Bild 43 und 44 ist unter der Voraussetzung elektrodynamischer Ramanverstärkung mit dem Anwachsen der Cu-Cluster und Cu-Kristallite im Zuge der Alterung erklärbar. Wie in Kapitel 3.5.1 erwähnt, ist für SERS die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen nötig, und diese ist stark abhängig von der Teilchengröße und der anregenden Laserwellenlänge. Vermutlich haben die Cu-Teilchen nach einer 100-stündigen Alterung (bei 3 bar Wasserpartialdruck) eine für die Anregung von Oberflächenplasmonen (im Rahmen dieser Messungen) optimale Größe erreicht.

b) Chemische Verstärkung

Dieser Verstärkungsmechanismus ist sowohl an (eventuell oberflächlich oxidiertem) Kupfer als auch an lokalisierten Cu-Zuständen in der ZnO-Bandlücke möglich. Da es aber noch keine detaillierte Erklärung für das Phänomen der chemischen Verstärkung gibt, wären Aussagen über die Entwicklung des gemessenen Ramanspektrums unter der Voraussetzung des Auftretens von chemischer Ramanverstärkung in dieser Arbeit verfrüht und rein spekulativ.

Außer einer alterungsbedingten Änderung der Intensität des Ramanspektrums stellt man für 514.5 nm (Bild 44) beim Vergleich der reduzierten mit der 100 h gealterten Probe eine signifikante Verschiebung des Formiatpektrums fest. In Tabelle 5 sind die für Formiat charakteristischen Linien der drei Katalysatorproben miteinander verglichen. Als Ursachen für diese Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen beziehungsweise Schwingungsfrequenzen sind denkbar:

a) Die Bindungslängen vergrößern sich, die Bindungsenergie vermindert sich auf Grund einer qualitativen Veränderung der Adsorptionszentren. Durch den Sinterprozeß werden die kleinsten strukturellen Unebenheiten der Cu-Oberfläche am schnellsten "ausheilen"; eventuell sind gerade die kleinsten Unebenheiten diejenigen Adsorptionszentren mit der größten Chemisorptionsenergie (von einem der bekanntesten Katalysefachleute der Welt, Prof. Somorjai von der University of California in Berkeley, USA, stammt das Zitat: "Rough surfaces do chemistry."(109))

b) Der Formiat-Bedeckungsgrad ändert sich im Verlauf der Alterung, weil sich die Anzahl der Adsorptionszentren auf Grund von Sintervorgängen vermindert.

Bei Anregung mit 488 nm wird keine Verschiebung im Zuge der Alterung beobachtet (siehe Bild 43); die Formiatlinien aller drei Spektren für 488 nm liegen ungefähr in demselben Bereich, in dem sie auch für 514.5 nm *bei den gealterten Proben* (100 h und 400 h) liegen. Da zwischen der Messung der reduzierten Probe mit 514.5 nm Laserwellenlänge und der Messung mit 488 nm ein Zeitraum von 8 h unter Synthesegasbelastung lag, ist vorstellbar, daß diese 8 h Synthesegasbelastung schon diejenige Alterung bewirkt, die bei den drei mit 514.5 nm gemessenen Proben zu der festgestellten Verschiebung der Formiatlinien führt.

Tab.5: Verschiebung der Formiat-Linien im Zuge der Alterung (siehe Bild 43 und 44)
(Zuordnung siehe Seite 78)

514.5 nm		
Reduziert in cm^{-1}	100h, 3 bar H_2O in cm^{-1}	400h, 3 bar H_2O in cm^{-1}
1040	1032	1035
1300	1280	1288
1405	1385	1391
1572	1552	-
488 nm		
1032	1032	1033
1285	1280	1287
1387	1384	1390
1554	1553	-

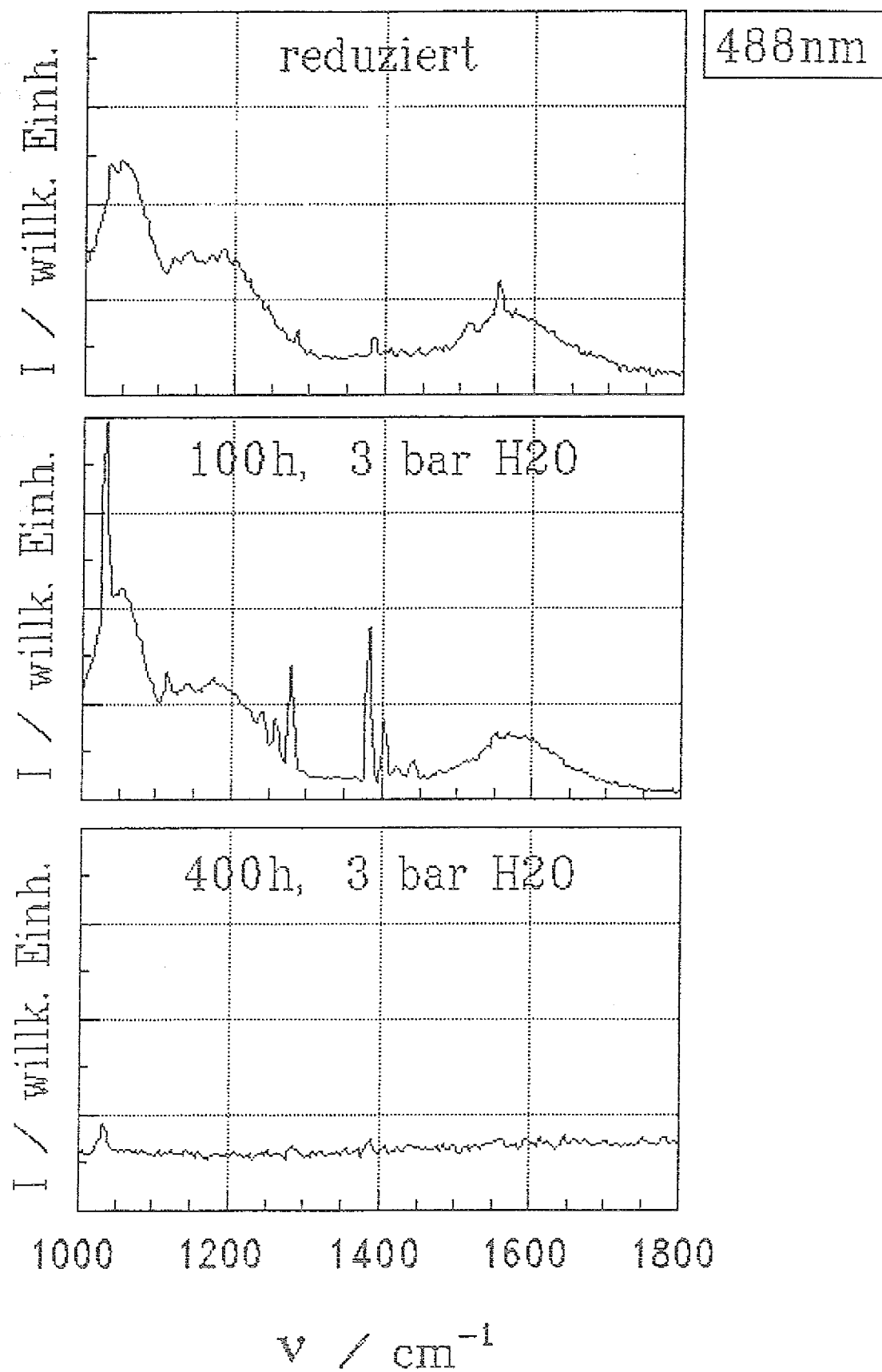


Bild 43: Formiat auf dem untersuchten Katalysator bei Anregung mit 488 nm

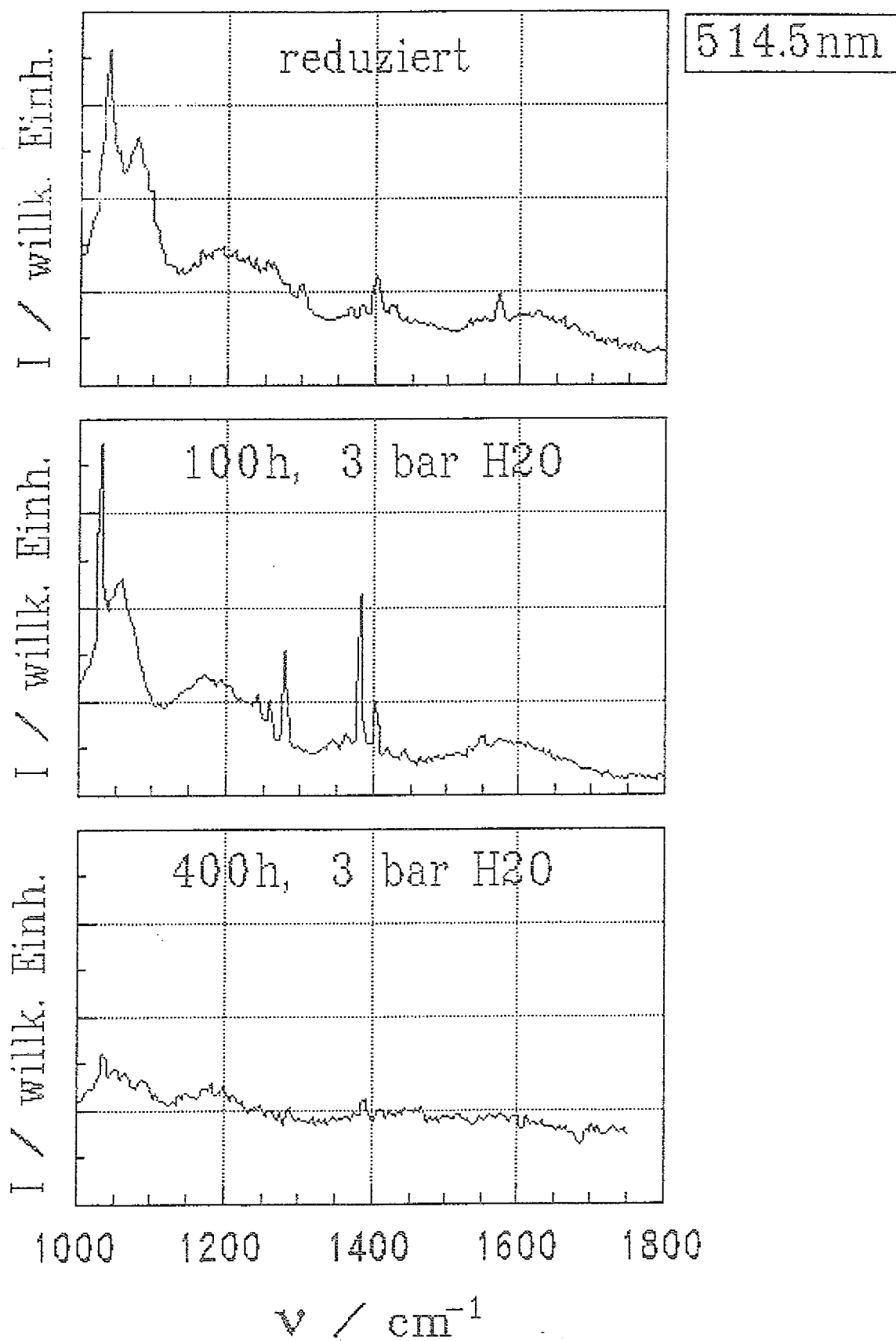


Bild 44: Formiat auf dem untersuchten Katalysator bei Anregung mit 514.5 nm

CO₂

Die in Bild 45 und 46 zu sehende Schwingungsmode bei 2325-2345 cm⁻¹ wird der asymmetrischen Streckschwingung von CO₂ zugeordnet. Beim freien CO₂-Molekül liegt sie nach Herzberg (110) bei 2349 cm⁻¹ und ist nicht ramanaktiv. Durch die Adsorption wird diese Schwingung ramanaktiv, ändert aber ihre Lage nach Akemann (100) kaum. Daraus folgt, daß das adsorbierte CO₂-Molekül bei 2325-2345 cm⁻¹ wahrscheinlich in der linearen Form vorliegt. Sowohl mit 488 nm als auch mit 514.5 nm stellt man eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen im Zuge der Alterung fest, ein Phänomen, das vermutlich ebenso wie bei Formiat mit schwächeren (= längeren) Bindungen an die Oberfläche oder unterschiedlichem Bedeckungsgrad bei unterschiedlichem Alterungszustand zu tun hat.

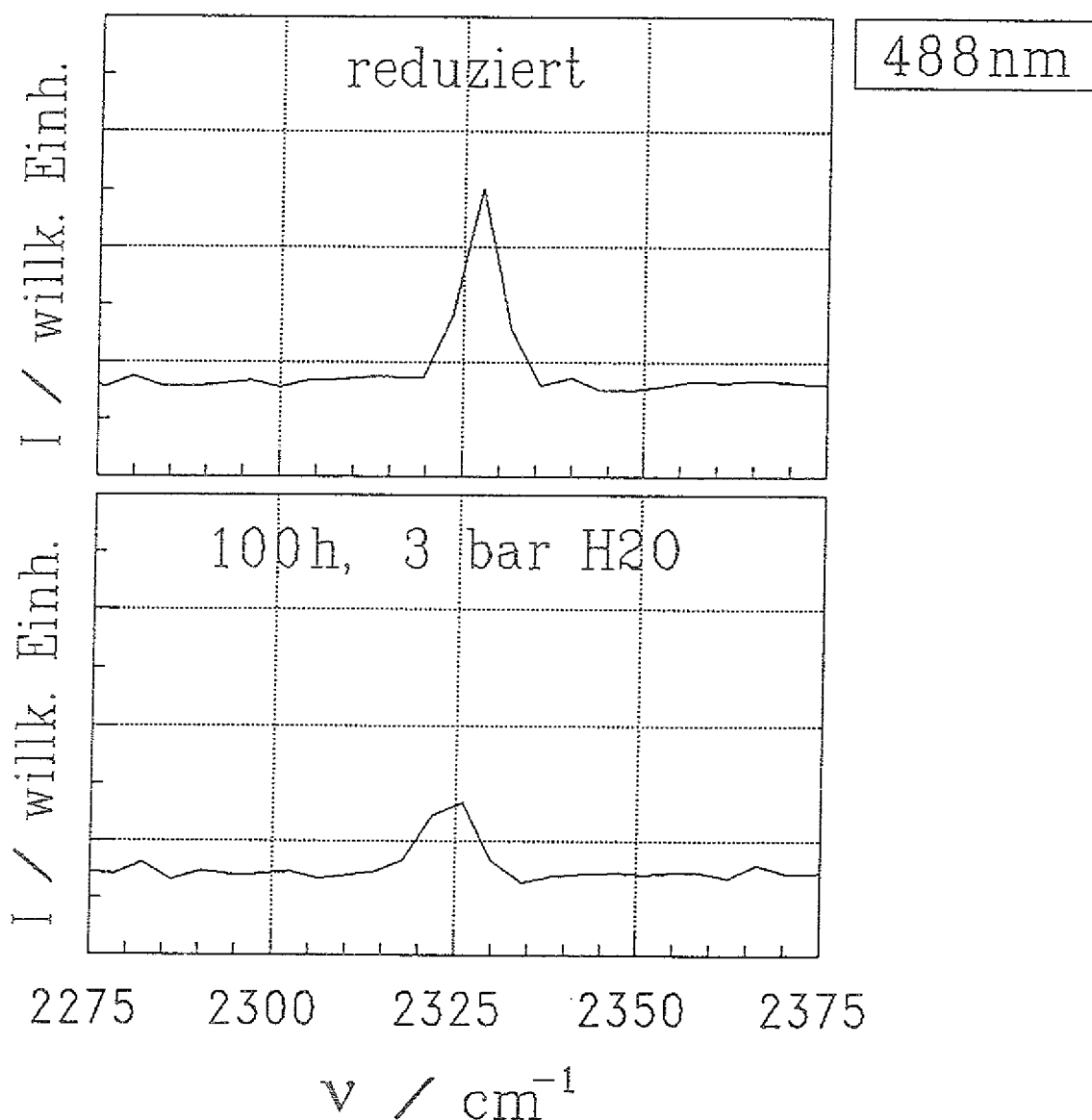


Bild 45: Asymmetrische CO₂-Streckschwingung auf dem untersuchten Katalysator bei Anregung mit 488 nm

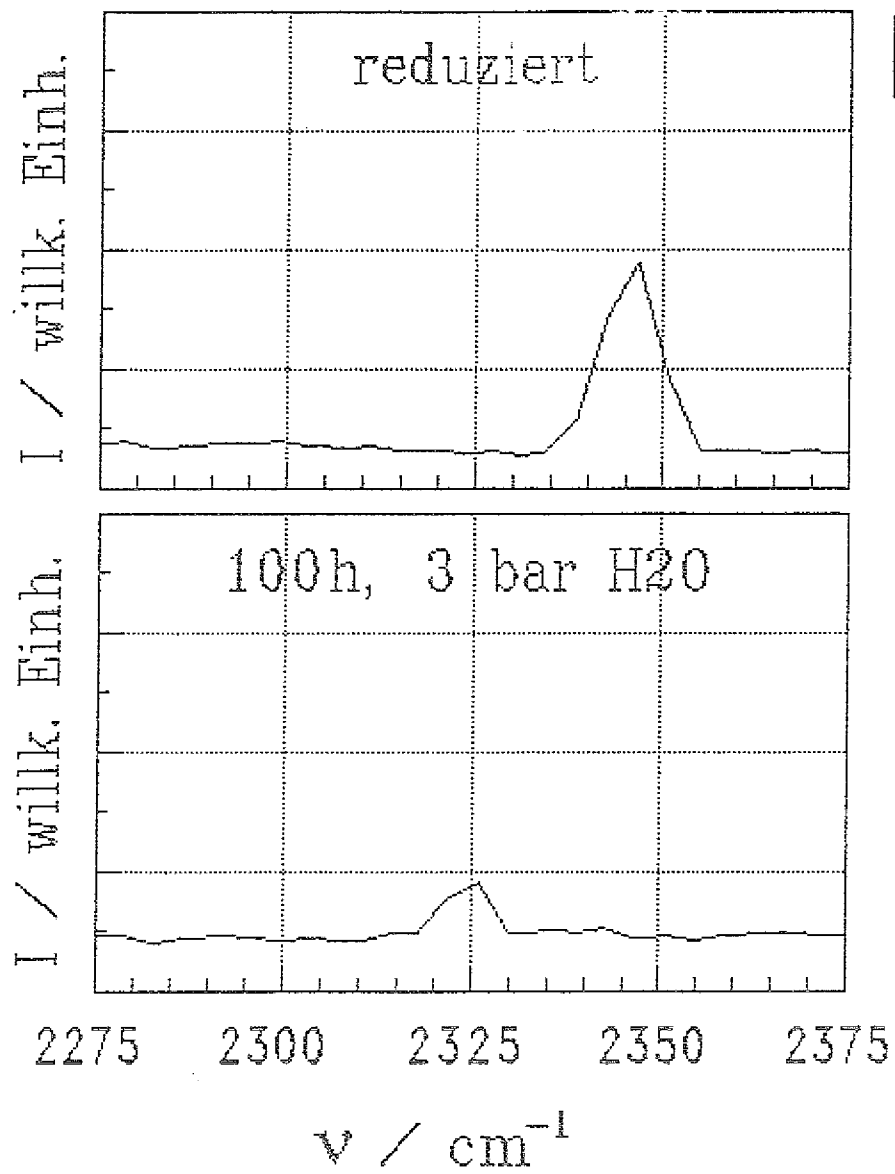


Bild 46: Asymmetrische CO₂-Streckschwingung auf dem untersuchten Katalysator bei Anregung mit 514.5 nm

C-H-Schwingung

Bei 2680 cm^{-1} findet man noch eine C-H-Streckschwingung (siehe Bild 47), die auf Grund ihrer hohen Streuintensität und ihrer erstaunlichen Konstanz in Lage und Intensität im Alterungsvergleich Erwähnung finden soll. Eine Zuordnung zu einem adsorbierten Molekül war auf Grund der Spärlichkeit vergleichbarer Literaturdaten zur Ramanstreuung nicht möglich und muß weiterführenden Messungen vorbehalten bleiben.

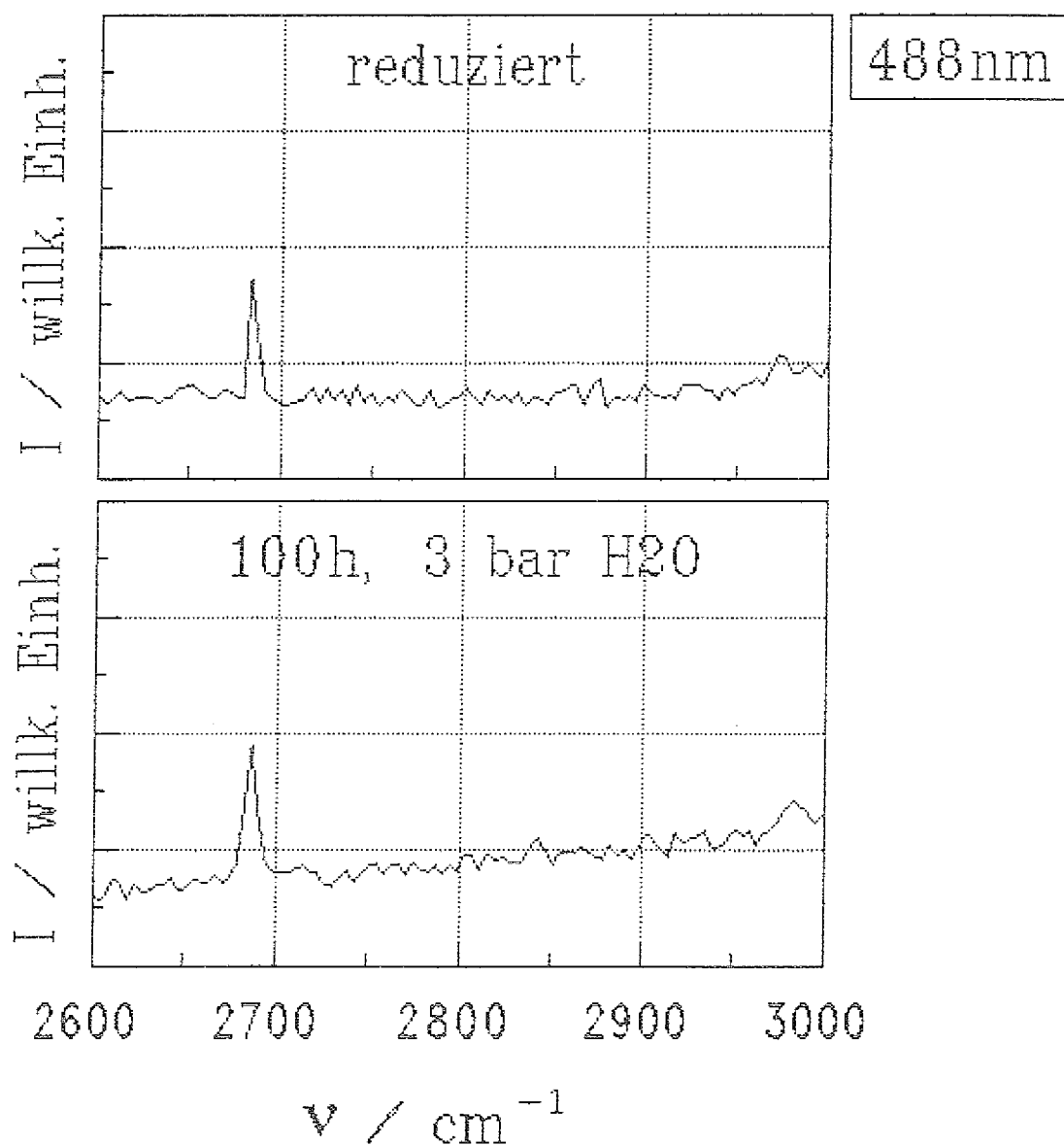


Bild 47: C-H-Streckschwingung bei 2680 cm^{-1}

H₂O

Bezüglich des auf der Oberfläche adsorbierten Wassers werden drei Schwingungsmoden diskutiert: Die Deformationsschwingung $\delta(\text{HOH})$ und die symmetrische und antisymmetrische O-H-Streckschwingung, $\nu(\text{OH})_{\text{sym.}}$ und $\nu(\text{OH})_{\text{antisym.}}$. Bei der Deutung leistete der Übersichtsartikel von Thiel und Madey ("Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects" (111)) wertvolle Hilfe.

Freies Wasser

Im freien Wassermolekül haben die drei erwähnten Schwingungen folgende Lage:

$\delta(\text{HOH})$: 1595 cm⁻¹

$\nu(\text{OH})_{\text{sym.}}$ 3657 cm⁻¹

$\nu(\text{OH})_{\text{antisym.}}$ 3756 cm⁻¹

Im Gaszustand sind die Linien relativ scharf. Im flüssigen oder festen Zustand bildet Wasser Wasserstoffbrückenbindungen aus: Ein Wasserstoffatom eines Wassermoleküls kann mit dem Sauerstoffatom eines benachbarten Wassermoleküls eine Bindung eingehen, woraus resultiert, daß das Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oszillieren kann. Diese Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer Verbreiterung und zu einer Verschiebung der Linien zu geringerer Energie, also geringeren Wellenzahlen. Je nach Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu einer Linienbreite von 10 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹, während die Linienbreite bei gasförmigem Wasser unter 1 cm⁻¹ ist.

Assoziativ gebundenes Wasser

In den Bildern 43 und 44 ist jeweils bei 1500-1700 cm⁻¹ der breite Peak der $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung zu sehen, die nur von assoziativ gebundenem Wasser stammen kann. Macomber et al. (112) finden diese Bande auf Silber in einem wäßrigen Elektrolyten bei 1600 cm⁻¹. Offensichtlich verschwindet diese Mode fast bei dem über 400 h gealterten Katalysator.

Dissoziativ gebundenes Wasser

Ein Kriterium für dissoziativ gebundenes Wasser (in Form von Hydroxidgruppen an der Oberfläche) ist eine relativ scharfe $\nu(\text{OH})$ -Bande im Bereich von 3600 cm⁻¹. Diese Bande konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Die Metall-OH-Streckschwingungen liegen im Bereich 400-600 cm⁻¹. Da aber in diesem Bereich auch die Cu₂O-, und ZnO-Phononen und Adsorbat-Deformationsschwingungen liegen und die Linien hier generell sehr schwach waren, ist eine Zuordnung nicht möglich. Eine eindeutige Zuordnung ist erst mittels Isotopenmessungen erreichbar.

Wasserstoffbrücken in adsorbiertem Wasser

Es gibt drei Banden, die der Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ zugeordnet werden können, und zwar bei $2600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (siehe Bild 48), bei $3080\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ (Bild 49) und im Bereich von $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (Bild 50). Die Linie bei 2940 cm^{-1} in Bild 48 wurde der C-H-Streckschwingung des Formiats zugeordnet (siehe Seite 81). Die große Bandenbreite, die auch schon bei der $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung beobachtet werden konnte, weist auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Bei dem reduzierten Katalysator in Bild 49 und 50 ist die $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung als Doppelpeak ausgebildet. Auch Macomber et al. (112) finden bei 3500 cm^{-1} eine etwa 200 cm^{-1} breite Linie mit einer Schulter bei 3550 cm^{-1} , allerdings in einem anderen System (siehe vorige Seite). Je weiter die gemessene $\nu(\text{OH})$ -Schwingung von der entsprechenden Schwingung des freien Wassers bei 3657 cm^{-1} beziehungsweise 3756 cm^{-1} entfernt ist, um so stärker sind die Wasserstoffbrücken. Wahrscheinlich handelt es sich bei den drei breiten O-H-Streckschwingungsstrukturen um drei verschiedene Wasserpopulationen auf der Katalysatoroberfläche, die durch drei unterschiedliche Adsorptionszentren-Typen entstehen könnten. Auffällig ist, daß die beiden Wasserpopulationen bei $3080\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ (Bild 49) und $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (Bild 50) im Zuge der Alterung an Streuintensität verlieren. Dies ist wahrscheinlich wie beim Formiat auch auf die Kristallitgrößenabhängigkeit von SERS zurückzuführen.

Die drei Wasserpopulationen auf der Katalysatoroberfläche sind durch die drei unterschiedlichen Adsorptionszentren-Typen entstanden. Die Wasserpopulationen bei $3080\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ und $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ verlieren im Zuge der Alterung an Streuintensität.

Die Wasserpopulationen auf der Katalysatoroberfläche sind durch die drei unterschiedlichen Adsorptionszentren-Typen entstanden. Die Wasserpopulationen bei $3080\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ und $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ verlieren im Zuge der Alterung an Streuintensität.

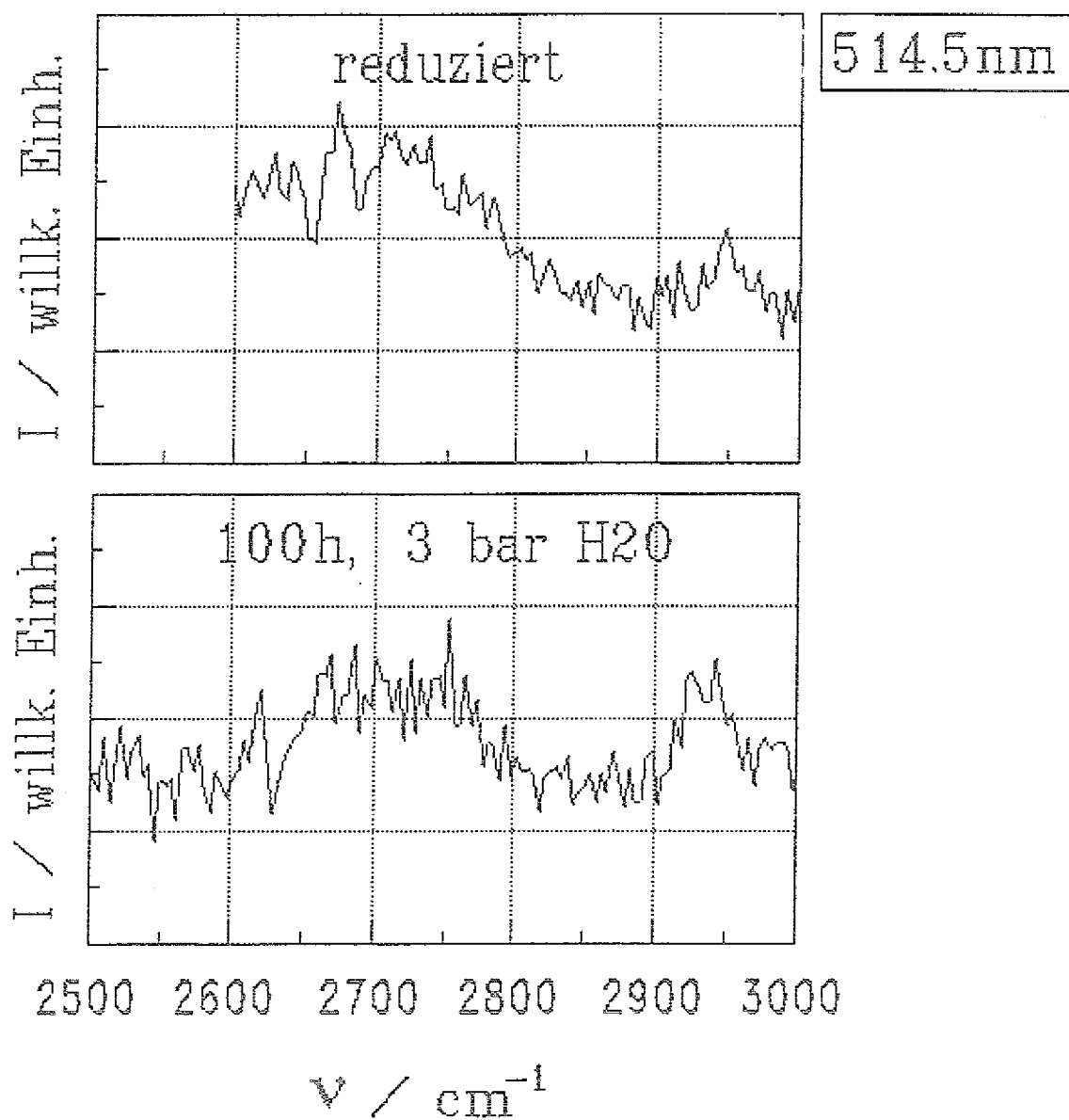


Bild 48: Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ im Bereich von 2500-3000 cm^{-1} bei 514.5 nm

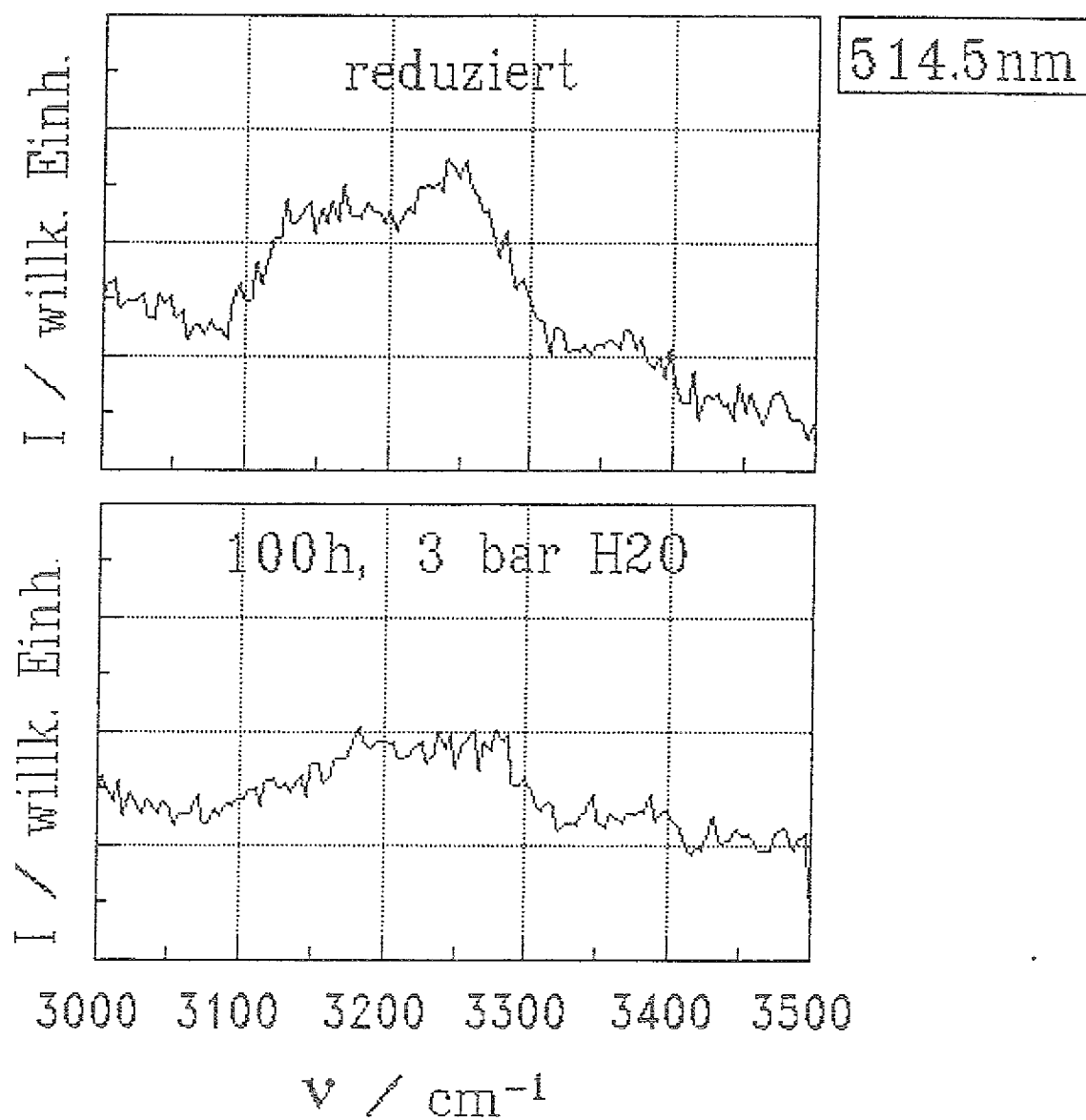


Bild 49: Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ im Bereich von 3000-3500 cm^{-1} bei 514.5 nm

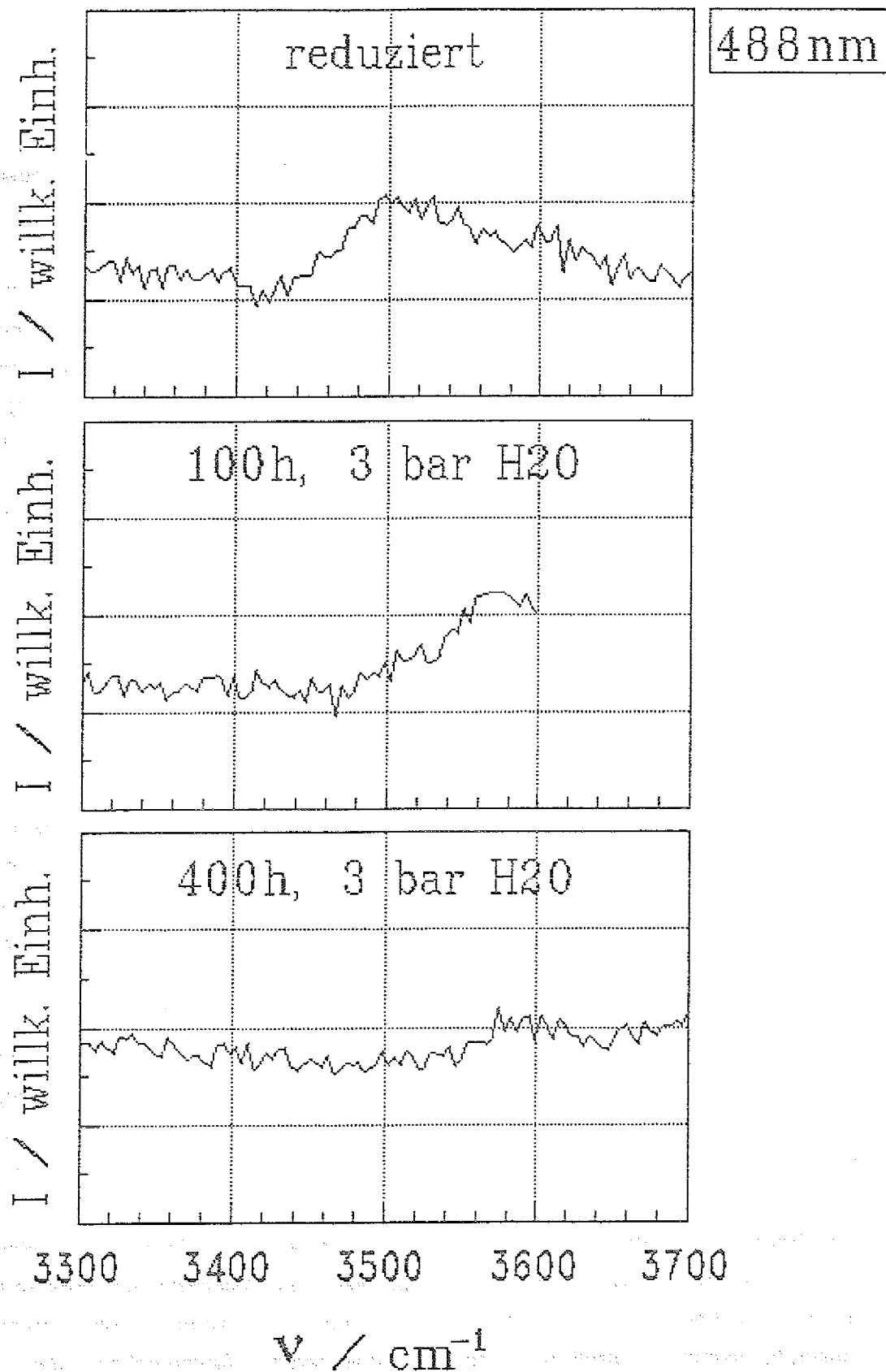


Bild 50: Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ im Bereich von $3300\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ bei 488 nm

3.5.5 Zusammenfassung

Da für die drei Spezies Kohlendioxid, Formiat und Wasser sowie die nicht einem Molekül zugeordnete C-H-Schwingung bei 2680 cm^{-1} und eine mit 488 nm aufgenommene Cu-H-Bande bei 2050 cm^{-1} (wurde nicht als Bild gezeigt, Zuordnung unsicher) eine hohe Oberflächenverstärkung des Ramansignals gemessen werden konnte, liegt höchstwahrscheinlich Verstärkung nach dem elektrodynamischen Mechanismus vor. Verantwortlich hierfür sind Cu-Oberflächenplasmonen. Daraus wird geschlossen, daß die gemessenen Adsorbate vorwiegend auf dem Kupfer adsorbiert sind. Eine Raman-Verstärkung nach dem chemischen Mechanismus (siehe Seite 73) ist immer spezifisch für ein bestimmtes chemisorbiertes Molekül auf einer bestimmten Oberfläche und würde sicherlich nicht zu der beobachteten allgemeinen Verstärkung führen. Ein weiterer Grund für die Schlußfolgerung, daß die gemessenen Ramansignale von Adsorbaten auf Kupfer stammen, ist die Tatsache, daß in dem Energiebereich der verwendeten Laserlinien keine elektronische Resonanz des ZnO vorliegt (der Interbandübergang des ZnO kann mit 365 nm Laserwellenlänge angeregt werden).

Das Auftreten eines schwachen Ramansignals im Bereich der Cu_2O -Phononen deutet auf eine (oberflächliche) Oxidation des Kupfers hin, allerdings erst bei 400 h Standzeit. Das Anwachsen der Cu-Teilchen (Cluster und Kristallite) im Verlauf der Alterung zeigt sich in der stark unterschiedlichen Oberflächenverstärkung der Ramanlinien des adsorbierten Formiats beim Vergleich der drei verschiedenen Alterungszustände. In der Literaturübersicht in Kapitel 2 war schon erwähnt worden, daß Formiat als langlebigstes Übergangsmolekül auf dem Reaktionspfad von CO_2 zu Methanol gilt. Die Existenz von Formiat in signifikanten Mengen auf der Katalysatoroberfläche *in situ* wird damit einmal mehr und mit einer auf dieses Reaktionssystem bisher nicht angewandten Methode bestätigt. Interessant ist das Auftreten von Multiplets bei den Formiatschwingungen, die mit der Kopplung von Schwingungen benachbarter Formiatmoleküle erklärt werden. Dies bedeutet, daß es auf der Katalysatoroberfläche *in situ* kleine Anhäufungen von adsorbierten Formiatmolekülen gibt.

Am Beginn des Alterungsprozesses kommt es zu einer leichten Verschiebung der Formiatlinien um bis zu 20 cm^{-1} in Richtung niedrigerer Wellenzahlen. Dies kann auf eine leichte Lockerung der Bindungen zurückgeführt werden, weil eventuell die Adsorptionszentren **größter** Chemisorptionsenergie (entsprechen den **kleinsten** Unebenheiten) durch Sintern am schnellsten eliminiert werden. Diese Elimination beginnt wahrscheinlich schon in den ersten Stunden Standzeit in signifikantem Ausmaß, beim Vergleich der Proben mit 100 und 400 h Standzeit stellt man keine Verschiebung mehr fest, weil die Vereinheitlichung der Adsorptionszentren schon weit fortgeschritten ist. Bei der asymmetrischen CO_2 -Streckschwingung, deren Lage auf ein lineare Form des adsorbierten

CO₂ hinweist, ist eine Verschiebung der Linie zu kleineren Wellenzahlen ebenfalls zu beobachten und wird ebenso wie bei Formiat mit einer Änderung der Adsorptionszentren und damit der Bindungsstärke interpretiert. Daraus folgt, daß es offensichtlich bei der Methanolsynthese zu einem komplexen Zusammenspiel von Formiat/CO₂-Adsorptionszentren unterschiedlicher Bindungsstärke kommt, und daß infolgedessen nicht nur die Größe der Cu-Oberfläche, sondern auch die "Qualität" der darauf vorhandenen Adsorptionsplätze eine entscheidende Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit spielt. Eine schlichte Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Cu-Oberfläche scheidet deshalb aus, wie auch schon auf Grund der Ergebnisse der Cu-Oberflächenbestimmung (Bild 16 auf Seite 48) angenommen wurde.

Assoziativ adsorbiertes Wasser konnte eindeutig nachgewiesen werden, die entsprechende Linie wird im Zuge der Alterung geringer. Die Existenz von dissoziativ gebundenem Wasser kann nicht ausgeschlossen werden. Die Wassermoleküle bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen, und zwar können drei diskrete Wassermolekülpopulationen mit unterschiedlich starker Ausbildung von Wasserstoffbrücken gefunden werden. Eventuell ist dies auf drei unterschiedliche Adsorptionszentren für Wasser zurückzuführen. Vorstellbar ist, daß es zu lokalen Anhäufungen von Wassermolekülen ("Wasserclustern") auf der Oberfläche kommt, vielleicht vergleichbar mit sehr kleinen Tröpfchen flüssigen Wassers, die sich nahe bei den reaktiven Zentren, die für die Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ verantwortlich sind, bilden. Denn dort entsteht das Wasser. Auf Grund der starken H-Brückenbindung, die von allen auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen nur das Wasser ausbilden kann, haben die lokalen Wassercluster im Gegensatz zu allen anderen Adsorbaten eine vergleichsweise lange Lebensdauer und können deshalb das aktive Zentrum blockieren. Wird der Wasserpartialdruck von 3 bar auf 1.1 bar reduziert (wie in Bild 12 auf Seite 38 dargestellt), wird die Blockade der aktiven Zentren durch Wasser spontan vermindert und dementsprechend steigt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell an, bis ein neuer stationärer Zustand erreicht ist.

Die Wassercluster können den Transport von Cu⁺-Ionen, die auf der Cu-Oberfläche (und eventuell in der ZnO-Oberfläche) wahrscheinlich in größeren Mengen vorhanden sind, über die Katalysatoroberfläche erleichtern und damit Träger des wasserverstärkten Sinterns sein. Im vorigen Kapitel war ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten einer Cu(I)/ZnO-Modifikation (in Form von Nebenpeaks sowohl am Cu-2p_{3/2}-Hauptpeak als auch am Zn-2p_{3/2}-Hauptpeak) und dem Auftreten eines schnellen, wasserverstärkten Sintervorgangs in den ersten 200-300 h festgestellt worden. Wasser erzeugt diese neue Cu(I)/ZnO-Modifikation und mobilisiert die Cu-Ionen, indem die beobachteten Wassercluster diese Ionen (teilweise) hydratisieren und so ihre Bindungsenergie an das Substrat vermindern.

Die Möglichkeit zur Bildung einer solchen Hydrathülle hat Wasser auf Grund des starken permanenten Dipolmoments des Wassermoleküls.

Die Methode der Ramanspektroskopie hat sich als geeignet erwiesen für die Gewinnung von ergänzenden Aussagen zum Mechanismus der Deaktivierung. In Kapitel 5 wird ein Ausblick gegeben über die Möglichkeiten, die in der Ramanspektroskopie im Zusammenhang mit dem in dieser Arbeit behandelten Thema zukünftig liegen.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Vorschlag für einen Sintermechanismus

In dieser Arbeit sollten die Ursachen der Deaktivierung eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators bei der Methanolsynthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff untersucht werden. Der Einfluß des Wasserdampfs stand im Zentrum der Untersuchungen.

In den ersten 200 h der durchgeführten Katalysator-Testläufe im Differentialkreislaufreaktor fällt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol in einem für die eingestellten Reaktionsbedingungen charakteristischen Verlauf monoton ab. Bei allen im folgenden beschriebenen Testläufen wurden die Reaktionsbedingungen über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten. Die Untersuchung der Einflüsse der Partialdrücke auf den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol über der Katalysatorstandzeit in den ersten 200 h in Phase I ergab, daß der Wasserpartialdruck den bei weitem stärksten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskurve besitzt: Die Erhöhung von 1.25 bar auf 2.25 bar (Faktor 1.8) führte zu einem erheblich steileren Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 50 h. Die Erhöhung des Methanolpartialdrucks um denselben Faktor hatte keinen signifikanten Effekt bezüglich des Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit, gleiches gilt für den CO-Partialdruck (Erhöhung um Faktor 2.6). Auch eine Änderung des H₂/CO₂-Verhältnisses im Reaktor von 4/1 auf 12.3/1 führte nicht zu einem anderen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit. Als weitere Variationen wurden eine Temperaturabsenkung um 20 K und eine Verminderung des Kupfergehalts des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators von 52.5 Gew.-% Kupfer auf 42.3 Gew.-% Kupfer durchgeführt. Die Temperaturabsenkung ergab eine Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor, der gemäß Arrhenius-Ansatz mit einer von Höltje (12) ermittelten Aktivierungsenergie erwartet worden war. Eine eventuell zu vermutende verminderte Deaktivierung des Katalysators durch die Temperaturabsenkung war nicht festzustellen. Ebenso hatte die Verminderung des Kupfergehalts keinen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Wasserpartialdruck wurde auf Grund dieser Ergebnisse ausgewählt als Parameter, dessen Einfluß differenzierter untersucht werden sollte.

Eine Variation des Wasserpartialdrucks *während* eines Versuchslaufs ergab, daß der die Reaktion hemmende Effekt des Wassers nur teilweise reversibel ist, daß es also zu einer Verstärkung der Alterung durch Wasser kommt. Rein formal kann man deshalb den Einfluß des Wassers auf die Reaktion unterteilen in einen kinetischen und einen deaktivierenden Effekt. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch Versuche in Phase II, in denen der Wasserpartialdruck zwischen 1 und 3 bar und die Standzeit zwischen 50 h und 400 h variiert wurde: Der die Reaktion hemmende Einfluß des Wasserdampfs ist zeitabhängig, das heißt, es gibt eine **die Deaktivierung beschleunigende Wirkung des Wasserdampfs**. Formal

bedeutet dies, daß für eine vollständige mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolsynthese die reaktionskinetische Gleichung durch eine Deaktivierungskinetik ergänzt werden muß. Die Erstellung einer solchen Deaktivierungskinetik erfordert aber eine große Anzahl von Testläufen mit teilweise sehr langen Standzeiten und einer Variation der Parameter in sehr kleinen Schritten und ist deshalb in Rahmen einer einzigen Promotionsarbeit nicht durchführbar. Zunächst ist die Klärung des physikalischen Hintergrunds des ablaufenden Deaktivierungsprozesses notwendig. Dazu trägt diese Arbeit bei.

Als einfachste Oberflächenanalyse wurde die Bestimmung der Cu- und der Gesamtoberfläche des Katalysators durchgeführt. In der Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Methanol über der Kupferoberfläche zeigt sich, daß die verschiedentlich in der Literatur behauptete Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit und der Cu-Oberfläche eine nur in erster Näherung zutreffende Hypothese für das hier behandelte Reaktionssystem (H_2 und CO_2 über einem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator) ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit Cu-Oberfläche (=spezifische Reaktionsgeschwindigkeit), die bei einer exakten Proportionalität beider Größen konstant sein sollte, nimmt mit zunehmender Alterung monoton ab, erreicht aber wahrscheinlich bei hohen Wasserbelastungen und langer Standzeit einen Bereich der Sättigung, wo sie sich nicht mehr gravierend ändert (siehe Seite 48, Bild 16).

In den ersten 200-300 h kommt es zu einer sehr schnellen Sinterung der Kupferphase, danach verlangsamt sich das Sintern stark. In dieser ersten Phase ist der das Sintern beschleunigende Einfluß des Wassers sehr ausgeprägt, danach ist er wahrscheinlich gering (siehe Seite 50, Bild 17). Nach 400 h Standzeit bei 3 bar Wasserpartialdruck hat sich die Kupferoberfläche um etwa die Hälfte vermindert, was den Einsatz dieses Katalysators in einer Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 aus wirtschaftlichen Gründen fraglich macht. Aus Kristallitgrößenbestimmungen mittels Röntgendiffraktometrie in Verbindung mit Cu-Oberflächenbestimmungen resultiert, daß es eventuell zu einer teilweisen Versenkung der Kupferkristallite in der ZnO-Matrix kommt, die durch Wasser beschleunigt wird. Die ZnO-Phase sintert wahrscheinlich nur in geringem Ausmaß.

Bei der Oberflächenanalyse mittels XPS findet man, daß durch die Wasserbelastung in der Oberfläche neue Kupfer- und Zn-Modifikationen entstehen, die in ihrer Intensität stark vom Wasserpartialdruck abhängen, im zeitlichen Verlauf offensichtlich ein Maximum besitzen und bei 400 h Standzeit wieder größtenteils verschwunden sind. Auffällig ist die strenge Parallelität der Entwicklung dieser neuen Spezies bei Kupfer und Zink, die den Schluß nahelegt, es handele sich um eine einzige Modifikation unter Beteiligung von Kupfer und Zink. Kupfer liegt in dieser Modifikation wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +I vor, Zink in

Oxidationsstufe +II. Ihre Identifikation ist nicht eindeutig möglich, weil keine vergleichbaren Literaturdaten vorliegen und auch nach Messung von eigens präparierten Reinstoffproben verschiedener Kupfer- und Zinkverbindungen die Zuordnung nicht abschließend erfolgen kann. Kupferformiat kommt zwar beim Vergleich der Spektren als Oberflächenspezies auf dem Katalysator in Frage, aber die Cu/Zn-Parallelität ist damit noch nicht erklärt. Es muß sich um eine Modifikation mit einer engen Cu/Zn-Wechselwirkung handeln. Auffallend ist, daß gleichzeitig mit dem Verschwinden der Nebenpeaks von Cu und ZnO die starke Verlangsamung des Sinterprozesses der Kupferphase erfolgt, was auf einen ursächlichen Zusammenhang deutet, der bei der Darstellung des vorgeschlagenen Sintermechanismus (s.u.) erläutert wird.

Die Bildung von größeren Mengen an Formiat auf Cu(0)/Cu(I), das in der Literatur als wesentliche Zwischenstufe im Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese angesehen wird, wird mittels Ramanspektroskopie *in situ* nachgewiesen. Schwingungsmultiplets beim Formiat weisen auf *Formiatanhäufungen* hin, während die beobachtete, sehr starke Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im adsorbierten Wasser ein Hinweis auf die Existenz von Wasserclustern, - Wasseranhäufungen auf der Katalysatoroberfläche -, ist. Das Formiat und auch Kohlendioxid ist auf Adsorptionsplätzen mit unterschiedlicher Bindungsenergie gebunden, was für die Existenz von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen spricht. Die Verschiebung der Formiat- und Kohlendioxidmoden des Ramanspektrums zu kleineren Wellenzahlen im Zuge der Alterung kann mit einer Verminderung der Bindungsenergie des Formiats und des Kohlendioxids erklärt werden, also mit einem Verschwinden der Adsorptionszentren höchster Bindungsenergie.

Vorgeschlagener Sintermechanismus

Bei Betrachtung der mit den unterschiedlichen Methoden erreichten Ergebnisse im Zusammenhang ist als Deaktivierungsmechanismus unter den speziellen Bedingungen der Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ folgendes Szenario vorstellbar: Unmittelbar nach Aufgabe des Synthesegases werden zunächst die während der Reduktion des Katalysators entstandenen Cu-Metall-Kristallite und Cu(0)-Cluster auf ZnO oberflächlich teiloxydiert und die aktiven Zentren der Methanolsynthese entstehen. An den kleinsten Unebenheiten (in atomarer Dimension) bilden sich die "aktivsten" Zentren für die Methanolsynthese, die vielleicht aus Cu⁺-Ionen (oder auch aus einem Cu⁺/Cu-Paar) in besonderer geometrischer Anordnung bestehen.

Die Wasserbelastung der Katalysatoroberfläche führt an sehr kleinen Cu-Kristalliten und Cu-Clustern in engem Kontakt mit ZnO zum Entstehen einer neuen Cu(I)/ZnO-Modifikation. Diese neue Modifikation stellt größere Mengen von Cu⁺-Ionen bereit für die (teilweise) Hydratisierung und Mobilisierung durch die auf der Oberfläche befindlichen Wassercluster:

Gemäß dem in der Literaturübersicht auf Seite 11 erwähnten Sintermechanismus des *atomic migration models* wachsen die großen Cu-Kristallite auf Kosten der kleinen Cu-Kristallite und Cu-Cluster fortlaufend an. Kleine Cu-Kristallite werden oberflächlich oxidiert, verlieren Cu^+ -Ionen zugunsten der neu entstehenden Cu(I)/ZnO-Modifikation, werden zu Cu^+ -Clustern und lösen sich mit der Zeit zugunsten der großen Cu-Kristallite auf. Die mittels XPS beobachtete neue Cu(I)/ZnO-Modifikation ist solchermaßen als Kupfer im Zwischenzustand zwischen dem Cluster- und dem Kristallitzustand zu verstehen. Durch das Cu-Kristallwachstum wird die Menge der in unmittelbarem Kontakt mit ZnO stehenden Cu-Atome immer weiter vermindert und die mittels XPS beobachtete neue Cu(I)/ZnO-Modifikation verschwindet wieder. Die Kinetik dieses Kristallitwachstums hängt stark von der Menge der vorhandenen Wassercluster und dem Ausmaß der Hydratisierung der Cu^+ -Ionen und damit vom Wasserpartialdruck ab. Die kleinsten Cu-Cluster lösen sich am schnellsten auf, und die Unebenheiten kleinster Größe auf Cu-Oberflächen heilen am schnellsten aus. Die Bildung von kleinen Cu_2O -Kristalliten aus den auf den großen Cu-Kristalliten aufwachsenden, in hydratisierter Form auf der Oberfläche mobilen Cu^+ -Ionen wird schließlich möglich. Diese Cu_2O -Kristallite zeigen sich erst bei 400 h Standzeit in Form von Cu_2O -Phononen im Ramanspektrum.

5. Ausblick

Der vorgeschlagene Sintermechanismus bedarf der Bestätigung durch weiterführende Untersuchungen. Insbesondere ist die Identität der mittels XPS gefundenen Cu(l)/ZnO-Modifikation und die Art der aktiven Zentren unter hoher CO₂- und Wasserbelastung eine noch zu klärende Frage. Damit im Zusammenhang steht die Frage, welcher quantitative Zusammenhang besteht zwischen der Verminderung der Anzahl und/oder der Aktivität der aktiven Zentren mit dem Anwachsen der Kupferkristallite. Auch wäre für eine weitergehende Aufklärung des Deaktivierungsmechanismus die Erstellung einer Deaktivierungskinetik (= eines quantitativen Zusammenhangs zwischen den Größen Methanolreaktionsgeschwindigkeit, Wasserpartialdruck und Versuchszeit) sowie einer Sinterkinetik (= eines quantitativen Zusammenhangs zwischen den Größen Kupferoberfläche, Wasserpartialdruck und Versuchszeit) sinnvoll. Dazu notwendig sind zusätzliche Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Cu-Oberfläche in einem enger gestaffelten Parameterbereich.

Aus Zeitgründen konnte in dieser Arbeit die Temperatur bei der Parametervariation nur am Rande berücksichtigt werden. Eventuell liefert ein Arrhenius-Plot mit einer Auftragung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors über der Standzeit in Abhängigkeit von dem Wasserpartialdruck zusätzliche Informationen zu dem Alterungsmechanismus.

Die mittels XPS beobachtete neue Cu/ZnO-Modifikation, die sich in den Nebenpeaks der 2p_{3/2}-Linie des Kupfers und des Zinks widerspiegelt und bei der es sich eventuell um Cu⁺-Cluster auf ZnO handelt, ließe sich mittels des Auger-Spektrums in der gleichen ESCA-Anlage, in der die XPS-Messungen durchgeführt wurden, wahrscheinlich genauer charakterisieren. Für eine Identifikation dieser neuen Cu/ZnO-Modifikation wäre die Präparation von Referenzproben aus ZnO-Kristallen sehr aufschlußreich, auf die unterschiedliche Mengen an Kupfermetall aufgedampft werden. Eine weitere, erprobte Technologie für die Herstellung von Referenzproben ist die Ionenimplantation, bei der die Oberfläche des ZnO-Kristalls mit Cu-Ionen beschossen und diese Cu-Ionen in einer definierten Tiefe in den ZnO-Kristall implantiert werden. Hierdurch sind sehr kleine Cu-Cluster herstellbar, eventuell mittels einer nachgeschalteten Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur. Eine Charakterisierung dieser Modellkatalysatoren mittels REM oder TEM (Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie) wird einfacher sein als diejenige des hier untersuchten technischen Katalysators, der auf Grund seiner sehr hohen Porosität keine verwertbaren Aufnahmen ermöglicht. Ein Vergleich des XPS/Auger-Spektrums des

Modellsystems mit dem technischen Katalysator erscheint für die Aufklärung der Cu/ZnO-Mikrostruktur sehr vielversprechend.

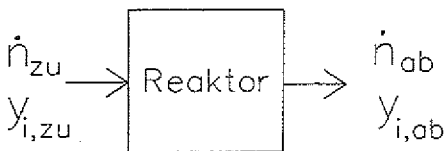
Entsprechendes gilt für die *in situ*-Ramanspektroskopie. Der oben beschriebene Modellkatalysator ist als Vergleichssystem eine wertvolle Hilfe zum Verstehen der vergleichsweise sehr komplexen Chemisorption der Reaktionsgase auf dem technischen Katalysator. Die Lichtausbeute des in dieser Arbeit aufgebauten Ramanspektrometers kann durch die Abkehr von der Rückwärtsstreuung, Verbesserung der Optik und der Empfindlichkeit der Meßgeräte auch im Bereich hoher Wellenzahlen erheblich erhöht werden. Mit einem zwischen 700 und 1000 nm beziehungsweise (mit Frequenzverdoppler) zwischen 350 und 500 nm durchstimmbaren Ti/Saphir-Laser ließen sich die Möglichkeiten der Anregung einer resonanten Ramanstreuung auf den Bereich der ZnO-Bandlücke erweitern. Eine eindeutige Identifizierung von adsorbierten Molekülen ist mit Isotopenmessungen möglich. Hierdurch ließe sich ein sehr genaues Bild der auf der Oberfläche *in situ* vorhandenen Spezies ermitteln. Mit einem Ausbau der jetzt vorhandenen Gasversorgung der Ramandruckzelle in Richtung auf eine kontrollierte Zudosierung von Wasser und eine on-line-Analytik mittels Gaschromatograph ließe sich das Spektrum in Abhängigkeit von der Reaktionsgasatmosphäre und damit dem Bedeckungsgrad mit Formiat, Kohlendioxid und Wasser aufnehmen und die Alterung eventuell in der Ramanzelle *in situ* verfolgen. Dies wäre sehr vielversprechend in Bezug auf die gemessenen drei unterschiedlichen "Wassercluster"-Populationen und ihren Zusammenhang mit der Alterung.

6. Anhang

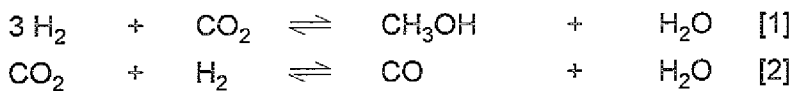
6.1 Fehlerabschätzung für die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bestimmt aus folgenden Meßwerten:

- Zugeführter Gasstrom $\dot{n}_{zu}$ in mol/h
- Konzentration von Wasserstoff ($y_{H_2, zu}$), Methanol ($y_{CH_3OH, zu}$) und Kohlendioxid ($y_{CO_2, zu}$) am Reaktoreintritt in mol-%
- Konzentration von Wasserstoff ($y_{H_2, ab}$), Methanol ($y_{CH_3OH, ab}$) und Kohlendioxid ($y_{CO_2, ab}$) am Reaktoraustritt in mol-%



$\dot{n}_{ab}$ muß berechnet werden. Mit den beiden linear unabhängigen Reaktionsgleichungen



und v_1 als Formelumsatz (in mol/h) für Reaktion [1] und v_2 als Formelumsatz für Reaktion [2] ergibt sich aus einer H_2 -, CO_2 - und Methanol-Bilanz

$$\text{H}_2: \quad \dot{n}_{zu} y_{H_2, zu} - 3v_1 - v_2 = \dot{n}_{ab} y_{H_2, ab} \quad (1)$$

$$\text{CO}_2: \quad \dot{n}_{zu} y_{CO_2, zu} - v_1 - v_2 = \dot{n}_{ab} y_{CO_2, ab} \quad (2)$$

$$\text{CH}_3\text{OH}: \quad \dot{n}_{zu} y_{CH_3OH, zu} + v_1 = \dot{n}_{ab} y_{CH_3OH, ab} \quad (3)$$

$$(1) - (2): \quad \dot{n}_{zu} y_{H_2, zu} - 3v_1 - v_2 - \dot{n}_{zu} y_{CO_2, zu} + v_1 + v_2 = \dot{n}_{ab} (y_{H_2, ab} - y_{CO_2, ab})$$

$$(3) \text{ eingesetzt: } \dot{n}_{zu} (y_{H_2, zu} - y_{CO_2, zu}) - 2(\dot{n}_{ab} y_{CH_3OH, ab} - \dot{n}_{zu} y_{CH_3OH, zu}) = \dot{n}_{ab} (y_{H_2, ab} - y_{CO_2, ab})$$

$$\Rightarrow \quad \dot{n}_{zu} (y_{H_2, zu} + 2 y_{CH_3OH, zu} - y_{CO_2, zu}) = \dot{n}_{ab} (y_{H_2, ab} + 2 y_{CH_3OH, ab} - y_{CO_2, ab})$$

$$\Rightarrow \quad \dot{n}_{ab} = \frac{[\dot{n}_{zu} (y_{H_2, zu} + 2 y_{CH_3OH, zu} - y_{CO_2, zu})]}{[y_{H_2, ab} + 2 y_{CH_3OH, ab} - y_{CO_2, ab}]} \dot{n}_{zu}$$

und für die auf die Katalysatormasse (10 g) bezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_{CH_3OH} in mol/(g·sec)

$$r_{CH_3OH} = (\dot{n}_{ab} y_{CH_3OH, ab} - \dot{n}_{zu} y_{CH_3OH, zu}) / (3600 \cdot 10\text{g}) \quad (4)$$

Das Massenspektrometer wurde etwa alle 12 Wochen mit Kalibriergasen nachkalibriert. Dadurch konnte erreicht werden, daß der Meßfehler immer unter 2% blieb, meist sogar unter 1%. Zusätzlich muß die Unsicherheit bei den angegebenen Kalibriergaskonzentrationen berücksichtigt werden, die bei den von der AGA Edelgas GmbH bezogenen Sondergasen für die H_2 - und CO_2 -Kalibration mit 3% angegeben wird.

Die Methanolkalibration mußte mit vor Ort hergestelltem Kalibriergas aus einer Argon-Sättigungsapparatur vorgenommen werden. Ein bei Raumtemperatur mit reinem Methanol gesättigter Argonstrom wurde durch mehrere mit reinem Methanol gefüllte Gaswaschflaschen, die in einem Kältemittelbad auf genau $-11.7^\circ C$ temperiert waren, geleitet. Die Temperatur wurde mit einem mittels Eiswasser geeichten Präzisions-Quecksilberthermometer bestimmt. Als Temperaturmeßfehler wird $0.2^\circ C$ angenommen, dies ergibt einen Fehler des Methanoldampfdrucks von ungefähr 1.4%. Die Methanolkonzentration dieses Kalibriergases ergibt sich dann aus dem Quotienten des Dampfdrucks von Methanol bei $-11.7^\circ C$ und dem aktuellen Luftdruck, der von der Wetterstation des Forschungszentrums Jülich mit einem Fehler von unter 0.02% gemessen wurde. Um die Strömung durch die Gaswaschflaschen aufrechtzuerhalten, ist eine geringe Druckerhöhung über den Umgebungsdruck notwendig, die zu ungefähr 13 mbar gemessen wurde und bei der Ermittlung der Methanolkonzentration berücksichtigt wurde.

Insgesamt folgt daraus ein Fehler bei der Methanolkonzentration von $<3.4\%$, bei der H_2 - und CO_2 -Konzentration von $<5\%$.

Der Gaszustrom wird mit thermischen Massenflußreglern der Firma *Brooks Instruments* gemessen. Die Kalibration mittels einer Gasuhr (Fehler $<1\%$) war stabil, das heißt eine Nachkalibration nach 6 Monaten ergab eine Abweichung von $<1\%$. Der Gaszustrom kann also mit einer Genauigkeit von 2% gemessen werden.

Mit dem Einsetzen dieser Fehler in Gleichung (4) für r_{CH_3OH} auf der vorigen Seite ergibt sich als Abschätzung ein maximaler **absoluter Meßfehler** von $\pm 6\%$ für die Reaktionsgeschwindigkeit. In dieser Arbeit ist der absolute Wert der Reaktionsgeschwindigkeit aber nur von untergeordnetem Interesse. Die wesentlichen Aussagen dieser Arbeit beziehen sich auf Vergleiche verschiedener Alterungskurven untereinander, für die die absolute Größe der Reaktionsgeschwindigkeit unwichtig ist. Hierfür ist der **relative Meßfehler**, nämlich der Fehler, der beim Vergleich zweier Versuche berücksichtigt werden muß, relevant. Folgende Fehler, die sich bei zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen in ihrem Wert nicht ändern, sind *nicht* Bestandteil dieses relativen Meßfehlers:

- a) Fehler der H_2/CO_2 -Kalibriergaskonzentration (3%, siehe vorherige Seite)
- b) Der aus der Unsicherheit der Temperaturmessung folgende Fehler der Methanolkalibrierkonzentration (1.4%, siehe oben))
- c) Der Gasuhr-Fehler (1%, siehe oben)

Wenn man diese drei Fehler aus der Rechnung eliminiert, kommt man auf einen **relativen Meßfehler** von 3.2%.

6.2 Tabelle der Versuche im Kreislaufreaktor

Nr.	Kat., Füllmasse	p in bar	T in °C	Reaktionsgaszusammensetzung				Standzeit in h
				H ₂ /CO ₂ - Verhältnis	CH ₃ OH mol-%	H ₂ O mol-%	CO mol-%	
3	10g A3	50	240	4/1	1.4	2.5	1.4	200
4	"	"	"	"	"	4.5	"	"
5	"	"	"	"	2.5	2.5	"	"
6	"	"	"	"	1.4	"	3.2	"
7	"	"	"	12.3/1	"	"	1.4	"
8	"	"	"	12.3/1	"	"	2.4	"
9	Kat. versehentlich vergiftet mit Chlor (ca. 2% Chlor in der "REM/EDX-Oberfläche")							
13	10g A3	50	240	4/1	1.4	2.5	1.4	200
14,15	"	nur Reduktion des Katalysators						
16	"	50	240	4/1	1.4	4.5	1.4	200
17	"	"	220	"	"	2.5	"	"
18	10g A3, Pel- lets halbiert	"	240	"	"	"	"	70
19	10g A3	"	"	"	"	2.5→4.5	"	"
20	10g A4	nur Reduktion des Katalysators						
21	"	50	240	4/1	1.4	2.5	1.4	200
22	"	nur Reduktion des Katalysators						
23	10g A3	50	240	4/1	1.4	6	1.4	250
24	5g A3	"	"	"	"	2	"	50
25	10g A3	"	"	"	"	6	"	50
26	5g A3	"	"	"	"	2	"	250
27	10g A3	"	"	"	"	6	"	100
28	5g A3	"	"	"	"	2	"	100
29	10g A3	"	"	"	"	3	"	50
30	"	"	"	"	"	3	"	100
31	"	"	"	"	"	3	"	250
32	"	"	"	"	"	6	"	50
33	"	"	"	"	"	6→2	"	50
34	"	nur Reduktion des Katalysators						
35	"	50	240	4/1	1.4	6	1.4	400
36	"	"	"	"	"	"	"	100
37	"	nur Reduktion des Katalysators						

(Nr. 13 ist der Versuch im Referenzpunkt)

6.3 Verwendete Stoffqualitäten

Die verwendeten Gase der Firma AGA Edelgas hatten folgende Spezifikation:

H₂: 5.0

CO₂: 4.5

CO: 4.7

H₂ und CO₂ wurden als im Verhältnis 4/1 vorgemischtes Gas eingesetzt. Eine Analyse dieses Gasgemisches ergab einen Schwefelgehalt von unter 0.005 vppm und einen Chlorgehalt von unter 0.04 vppm.

Das zur Einspeisung verwendete, deionisierte Wasser hatte folgende Spezifikation:

Leitfähigkeit von 0.2 µS/cm

Na: 6.8 ppb

Si: 6.5 ppb

Zn: 3.5 ppb

Fe: <2 ppb

Cu: 0.35 ppb

Das als Inertmedium zur Katalysatorlagerung verwendete Hexan p.a von Merck hatte einen Wassergehalt von unter 0.01% und einen Gehalt an Schwefelverbindungen von unter 0.005%.

6.4 Standard-Reduktionsprogramm für den verwendeten Katalysator

1. Spülen des Reaktors mit der eingebauten Katalysatorcharge mit Argon
2. Umschalten auf Reduktionsgas (2% H₂ in Ar), Strömung entspricht einer Katalysatorbealstung von 1700 h⁻¹

3. Abfahren des folgenden Temperaturprogramms:

4 h bei Raumtemperatur

Aufheizen auf 150°C in 4 h (1.Rampe)

" von 150°C auf 200°C in 10 h (2.Rampe)

" von 200°C auf 240°C in 20 h (3.Rampe)

8 h halten bei 240°C

Umschalten auf 100% Wasserstoff, aufheizen auf 250°C, halten über 5 h

4. Anfahren der Synthese

6.5 Liste der zitierten Literatur

- (1) J.R.Crocco; Proc. World Methanol Conference 1992, 8.-10. Dez. 1991 in Monte Carlo, S.II-1
- (2) J.R.Crocco; Proc. World Methanol Conference 1991, 2.-4. Dez. 1991 in Vancouver, S.II-1
- (3) J.E.Sinor; The Clean Fuels Report, Niwot, Colorado (USA), Sept. 1991
- (4) B.Ganser; Dissertation RWTH Aachen 1993
- (5) M.-T.Larcher; Technische Rundschau 49(1992)
- (6) Modern Power Systems, October 1993, S.5
- (7) G.Haupt, R.Müller, Siemens AG; deutsches Patent DE-OS 3926964 A1 (1991)
- (8) P.Koenig, H.Goehna; Paper No. 20, 1994 Spring Meeting of the American Chemical Society. San Diego, California, March 16, 1994
- (9) J.C.J.Bart, R.P.A.Sneeden; Catalysis Today, 2(1987), S.50
- (10) G.H.Graaf, P.J.Sijtsema, E.J.Stamhuis, G.E.Joosten; Chem.Eng.Sci. 41(11) 1986, S.2883
- (11) H.Roos, G.Steigelmann, R.Krause; Proc. 1993 World Methanol Conference 29.11.-1-12.93, Atlanta/USA
- (12) J.Höltje, Dissertation RWTH Aachen, 1991
- (13) J.B.Butt, E.E.Petersen; "Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts" (1985), Academic Press Inc., San Diego, S.171/234
- (14) ebd., S.17
- (15) ebd., S.175
- (16) P.C.Flynn, S.E.Wanke; Journal of Catalysis, 34(1974), S.390/410
- (17) E.Ruckenstein, B.Pulvermacher; Journal of Catalysis, 29(1973), S.224/245
- (18) McCaldin, Somorjai (Hrsg.); "Progress in Solid State Chemistry" (1975), Pergamon Press, Oxford, S.32
- (19) I.Sushumna, E.Ruckenstein; Journal of Catalysis, 109(1988), S.433/462
- (20) P.C.Flynn, S.E.Wanke; Catalysis Reviews, 12(1)(1975), S.123
- (21) S.E.Wanke, J.A.Szymura, T.T.Yu; in "Proc. 3rd Int.Symp.Catal.Deact.", Marcel Dekker Inc., NY 1986, S.65
- (22) G.Tammann; Lehrbuch der Metallkunde, 4.Auflage, Leipzig 1932
- (23) R.T.K.Baker; in "Catalyst Deactivation", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1991, S.19
- (24) R.Burch, R.J.Chappell; Applied Catalysis 45(1988), S.131
- (25) H.H.Kung; Catalysis Today 11(1992), S.443
- (26) G.W.Roberts, D.M.Brown, T.H.Hsiung, J.L.Lewnard; Ind.Eng.Chem.Res. 32(1993), S.1610-1621
- (27) D.L.Trimm; in "Progress in Catalyst Deactivation", NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague 1982, S.3-22
- (28) C.H.Bartholomew; Chemical Engineering 91(23)(1984), S.102/104
- (29) J.S.Campbell; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. Vol.9, 4(1970), S.588
- (30) G.Sengupta, D.K.Gupta, M.L.Kundu, S.P.Sen; Journal of Catalysis 67(1981), S.223
- (31) D.A.Dowden; in "Progress in Catalyst Deactivation", NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E Martinus Nijhoff Publishers, The Hague 1982, S.281
- (32) H.H.Kung; Catalysis Today 11(1992), S.450
- (33) K.Klier, V.Chatikavanij, R.G.Herman, G.W.Simmons; Journal of Catalysis 74(1982), S.343
- (34) J.C.J.Bart, R.P.A.Sneeden; Catalysis Today, 2(1987), S.38

- (35) G.C.Chinchen, P.J.Denny, J.R.Jennings, M.S.Spencer, K.C.Waugh; Appl. Catal. 36(1988), S.1
- (36) M.Bowker, R.A.Hadden, H.Houghton, J.N.Hyland, K.C.Waugh; J. of Catal. 109(1988), S.263
- (37) G.C.Chinchen, P.J.Denny, D.G.Parker, G.D.Short, M.S.Spencer, K.C.Waugh, W.A.Whan; ACS Division of Fuel Chemistry, Prepr. of Papers, Vol.29(1984) No.5, S.178
- (38) A.Ya.Rozovskii, G.I.Lin, L.G.Liberov, E.V.Slivinskii; Kinet. Katal. 18(1977). S.691 (engl. Übersetzung)
- (39) G.Liu, D.Willcox, M.Garland, H.H.Kung; Journal of Catalysis 96(1985), S.251
- (40) A.Coteron, A.N.Hayhurst; Chem.Eng.Sci. Vol.49(1993)2, S.209
- (41) J.C.Frost; Nature 334(1988), S.577
- (42) Y.Okamoto, K.Fukino, T.Imanaka, S.Teranishi; J.Phys.Chem.87(1983), S.3747
- (43) K.Tohji, Y.Udagawa, T.Mizushima, A.Ueno; J.Phys.Chem. 89(1985),S.5671
- (44) R.G.Herman, K.Klier, G.W.Simmons, B.P.Finn, J.B.Bulko; J.Catal. 56(1979), S.407
- (45) G.C.Chinchen, M.S.Spencer, K.C.Waugh, D.A.Whan; J.Chem.Soc., Faraday Trans.1(1987)83, S.2193
- (46) L.E.Y.Nonnemann, V.Ponec; Catal.Lett. 7(1990), S.213
- (47) R.Burch, S.E.Golunski, M.S.Spencer; Catalysis Letters 5(1990), S.55
- (48) R.Burch, R.J.Chappell; Applied Catalysis 45(1988), S.131
- (49) D.Duprez, Z.Ferhat-Hamida, M.M.Bettahar; J.Catal. 124(1990), S.1
- (50) S.G.Neophytides, A.J.Marchi, G.F.Froment; Appl.Catal.A 86(1992), S.45
- (51) G.C.Chinchen, K.C.Waugh, D.A.Whan; Applied Catalysis 25(1986), S.101
- (52) K.C.Waugh; Catal.Today 15(1992), S.51
- (53) S.Kinnaird, G.Webb, G.C.Chinchen; J.Chem.Soc., Faraday Trans.1(1987)83, S.3399
- (54) R.A.Hadden, H.D.Vandervell, K.C.Waugh, G.Webb; Catalysis Letters1 (1988), S.27
- (55) B.Denise, R.P.A.Sneeden; Applied Catalysis 28(1986), S.238
- (56) E.Ramaroson, R.Kieffer, A.Kiennemann; Applied Catalysis 4(1982), S.281
- (57) J.Saussey, J.C.Lavalley; Journal of Molecular Catalysis 50(1989), S.343
- (58) Y.Amenomiya, T.Tagawa; Proc. 8th Intern. Congr. Catal., Berlin 1984, Vol. II, S.557
- (59) J.Thivolle-Cazat, R.Bardet, Y.Trambouze; ACS Division of Fuel Chemistry, Prepr. of Papers, Vol.29(1984) No.5, S.189
- (60) G.A.Vedage, R.Pitchai, R.G.Herman, K.Klier; Proc. 8th Intern. Congr. Catal., Berlin 1984, Vol. II, S.47
- (61) P.Chaumette, P.Courty, J.Barbier, T.Fortin, J.C.Lavalley, C.Chauvin; in "Proc. 9th Int.Congr. on Catalysis", Calgary, 1988, S.585/593
- (62) H.H.Kung; Catal.Rev.Sci.Eng. 22(1985), S.235
- (63) R.Burch, S.E.Golunski, M.S.Spencer, Catal. Lett. 1(1988), S.439
- (64) R.Burch, S.E.Golunski, M.S.Spencer, J.Chem.Soc.Faraday Trans. 86(1990), S.2683
- (65) ebd., S.3151
- (66) W.C.Conner, G.M.Pajonk, S.J.Teichner; in "Advances in Catalysis" Vol.34, Academic Press Inc., NY 1986, S.1
- (67) D.Duprez, J.Barbier, Z.Ferhat-Hamida, M.M.Bettahar; Applied Catalysis 12(1984), S.219
- (68) P.R.Dennison, K.J.Packer, M.S.Spencer; J.Chem.Soc., Faraday Trans.1(1987)85, S.3537
- (69) S.Szepe, O.Levenspiel; Proc. 4th Symp. Chem. Reac. Eng., Pergamon Press, Oxford (1971), S.265
- (70) J.B.Butt, C.K.Wachter, R.H.Billimora; Chem.Eng.Sci. Vol.33(1978), S.1321
- (71) J.B.Butt, E.E.Petersen; "Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts" (1985), Academic Press Inc., San Diego, S.48
- (72) O.A.Hougen, K.M.Watson; "Chemical Process Principles", Part III (1947), Wiley&Sons, NY

- (73) H.Fink, Dissertation RWTH 1988
- (74) J.Berty; Paper No. 42E, 64th National Meeting of AIChE, New Orleans 1969
- (75) O.Levenspiel; "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed. (1972), Wiley&Sons, NY, S.460
- (76) J.Ladebeck; Proc. World Methanol Conference 1991, 2.-4. Dez. 1991 in Vancouver, S.XVI-1
- (77) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder; "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (1979), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota (USA)
- (78) B.Denise, R.P.A.Sneeden, B.Beguin, O.Cherifi; Applied Catalysis 30(1987), S.353
- (79) E.B.M.Doesburg, R.H.Höppener, B.deKoning, X. Xiaoding, J.J.F.Scholten et al.; Stud.Surf.Sci.Catal. 31(Prep. Catal. IV, 1987), S.767
- (80) W.R.A.M.Robinson, J.C.Mol; Applied Catalysis 63(1990), S.165
- (81) G.R.Sheffer, T.S.King; J. of Catal. 115(1989), S.376
- (82) G.R.Sheffer, T.S.King; J. of Catal. 116(1989), S.488
- (83) V.Ponec; Surface Science 272(1992), S.111
- (84) D.Briggs; "Practical Surface Analysis", 1st Ed. (1983), Wiley&Sons, NY
- (85) L.Burzynska, J.Stoch, Z.Zembura; Solid State Ionics 38(1990), S.179-186
- (86) T.H.Fleisch, R.L.Mieville; Journal of Catalysis 90(1984)1, S.165
- (87) B.E.Goodby, J.E.Pemberton; Applied Spectroscopy 42(1988)5, S.754
- (88) T.van Herwijnen, W.A.de Jong; J. Catal. 34(1974), S.209
- (89) K.Klier; Applications of Surface Science 19(1984), S.272
- (90) J.M.Dominiquez, G.W.Simmons, K.Klier; J. of Mol. Catal. 20(1983), S.369
- (91) G.Moretti, S.De Rossi, G.Ferraris; Appl.Surf.Sci. 45(1990), S.341
- (92) R.T.Baker, S.J.Tauster, J.A.Dumesic (Ed's.); Strong Metal-Support Interactions, ACS Symposium Series 298, ACS, Washington DC 1986
- (93) E.Ruckenstein; in (110), S.
- (94) M.S.Spencer; in (110), S.89
- (95) W.Rogers; J.Am.Chem.Soc. 49(1927), S.1432
- (96) D.Mausbeck, Dissertation RWTH Aachen, 1990
- (97) A.Wokaun; Solid State Physics 38(1984), S.223
- (98) A.Otto; Light Scattering in Solids IV, Topics in Applied Physics 54(1984), S.289
- (99) S.K.Miller, A.Baiker, M.Meier, A.Wokaun; J.Chem.Soc.Farad.Trans. I, 80(1984), S.1305
- (100) W.Akemann; VDI Fortschrittsberichte Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr.323 (1993)
- (101) B.Chase, B.Parkinson; J.Phys.Chem. 95(1991), S.7810
- (102) E.Mokwo, G.Müller, P.Wagner; Solid State Commun. 13(1973), S.1283
- (103) D.J.Robbins, P.J.Dean, P.E.Simmonds, H.Tews; in: Deep Centers in Semiconductors (Ed. S.T.Pantelides), Gordon and Breach Science Publ., USA
- (104) A.Compaan, H.Z.Cummins; Phys.Rev.Lett. 31(1973), S.41
- (105) N.Zimmerer, W.Kiefer; Appl.Spectr. 28(1974), S.279
- (106) D.G.Walmsley; Springer Series in Chemical Physics 15(1980), Ed.: R.F.Willis, S.67
- (107) B.A.Sexton; Surf.Sci. 88(1979), S.319
- (108) J.Reydellet, M.Balkanski, D.Trivich; Phys.Stat.Sol. (B) 52(1972), S.175
- (109) G.A.Somorjai; "Catalytic Science and Technology" Vol.1, Proc. 1st Tokyo Conf. on Advanced Catal. Sci. and Techn., Tokyo 1990, Hrsg.: S. Yoshida et al., VCH Weinheim 1990(81)
- (110) G.Herzberg; Molecular Spectra and Molecular Structure II, Van Nostrand Reinhold Comp., NY 1945
- (111) P.A.Thiel, T.E.Madey; Surf.Sci.Rep. 7 (1987), S.211
- (112) S.H.Macomber, T.E.Furtak, T.M.Devine; Surf.Sci. 122(1982), S.556
- (113) G.Sankar, S.Vasudevan, C.N.R.Rao; J.Chem.Phys. 85(4)(1986), S.2291

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Energieverfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. C.B. von der Decken für die wertvollen inhaltlichen und methodischen Hilfen bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. F. Knoche gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Ohne die engagierte Unterstützung durch die Herren Dr.-Ing. B. Höhle und Alwin Jung wäre die Arbeit nicht möglich gewesen, wofür ich mich ganz herzlich bedanken möchte.

Des weiteren bin ich den Herren Dr. W. Krasser und Dr. H. Dederichs für die entscheidende Hilfe bei den Oberflächenuntersuchungen sehr dankbar.

Ich möchte mich auch bei den Kollegen, die mir in vielen Gesprächen wertvolle Hinweise gaben, bedanken.

An dem guten Gelingen der Arbeit in der Endphase hatte meine Frau Frauke Petersen einen erheblichen Anteil.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

It is shown that the function $f(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$.

2. In the second part of the paper, we consider the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{t}{1+t^2} dt$$

It is shown that the function $g(x)$ is increasing and concave up on the interval $(-\infty, \infty)$.

Jül-3057
Mai 1995
ISSN 0944-2952